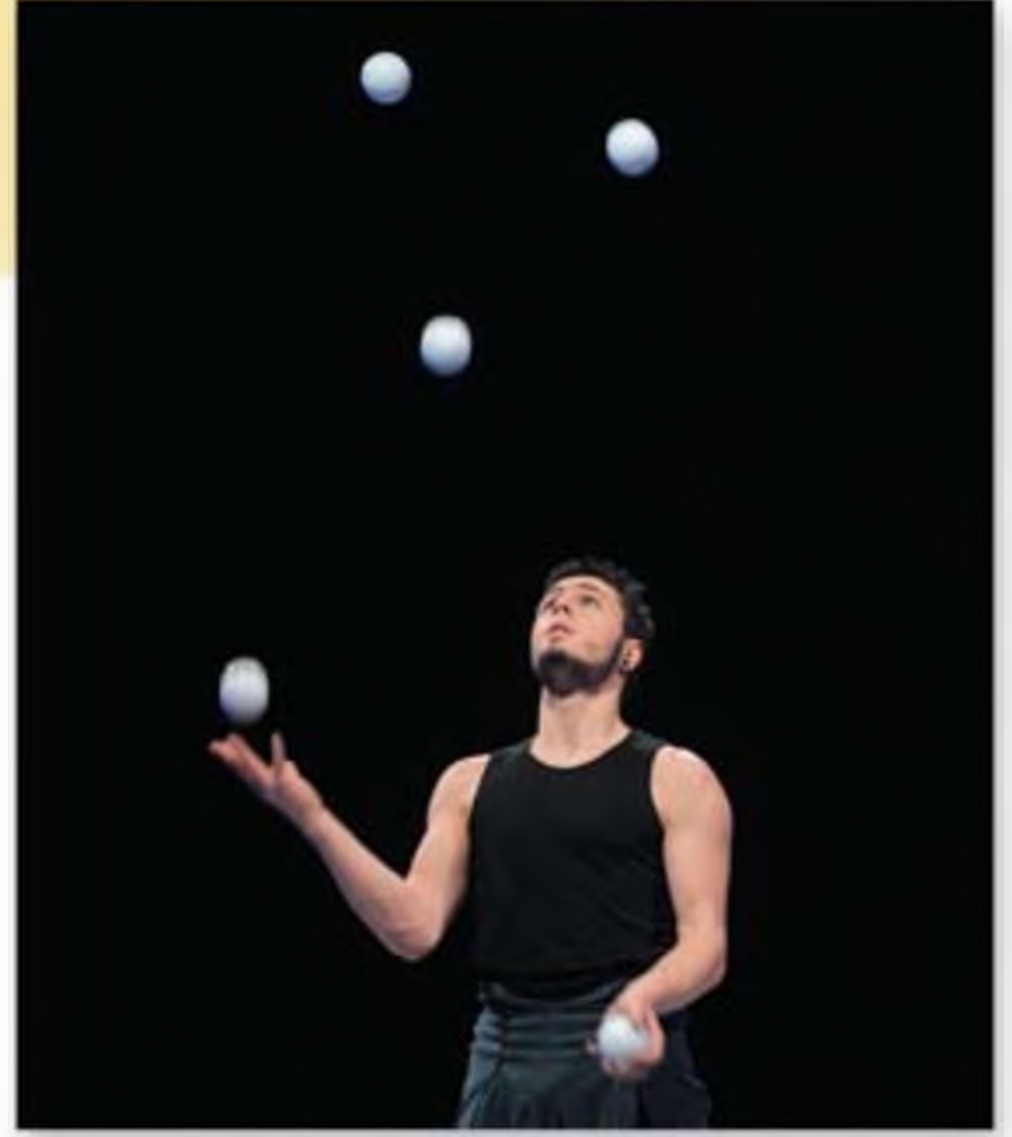


# Bölüm 14

## Kimyasal Denge



Kimyasal denge, tıpkı resimdeki akrobatın yaptığı gibi dinamik bir dengedir.

### Bölüm Başlıkları

- 14.1** Denge Kavramı ve Denge Sabiti
- 14.2** Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması
- 14.3** Kimyasal Denge ve Kimyasal Kinetik Arasındaki İlişki
- 14.4** Denge Sabiti Bize Neyi İfade Eder?
- 14.5** Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler

### Toplu Bakış

- Bu bölüme kimyasal dengenin tabiatını ve kimyasal ile fiziksel dengeler arasındaki farkları tartışarak başlayacağız. Denge sabitini, kütle etkisi yasasına göre ifade edeceğiz. (14.1)
- Ardından, homojen ve heterojen dengeler için denge sabiti ifadelerinin nasıl yazılacağını öğreneceğiz. Daha sonra, çoklu dengeler için denge sabitlerinin nasıl ifade edileceğini göreceğiz. (14.2)
- Sonra, bir tepkimenin hız sabiti ve denge sabiti arasındaki ilişkiyi irdelleyeceğiz. Bu inceleme bize denge sabitinin neden bir sabit olduğunu ve sıcaklıkla değiştiğini gösterecektir. (14.3)
- Denge sabitini bildiğimizde, net tepkimenin yönünün tahmin edilebileceğini ve bunun denge derişimlerini hesaplayabilmemizi sağladığını göreceğiz. (14.4)
- Bölüm, denge konumunu etkileyebilen dört ana faktörün tartışılması ile son bulacaktır. Bu faktörler: derişim, hacim veya basınç, sıcaklık ve katalizördür. Dengedeki derişimleri tahmin edebilmek için Le Châtelier ilkesini kullanmayı da öğreneceğiz. (14.5)

**D**enge, zaman içinde herhangi bir değişimin gözlenmediği bir durumdur. Bir kimyasal tepkime dengeye ulaştığında, tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri zaman içinde sabit kalır, sistemde gözle görülür bir değişiklik gözlenmez. Bununla birlikte, moleküller düzeyde pek çok hareketlilik olup, tepken molekülleri ürün moleküllerine dönüşürken, ürün molekülleri de tekrar tepken moleküllerini üretmek için tepkimeye girerler. Bu dinamik denge durumu, bu bölümün ana konusudur. Bu bölümde, farklı türde denge tepkimelerini, denge sabitinin anlamını, hız sabitleriyle ilişkisini ve dengedeki bir sistemin dengesini bozabilecek etkenleri tartışacağız.

## 14.1 Denge Kavramı ve Denge Sabiti

Çok az sayıda kimyasal tepkime sadece tek yönde gerçekleşir. Kimyasal tepkimelerin pek çoğu bir ölçüde tersinirdir. Tersinir bir tepkimenin başlangıcında tepkime, ürünleri oluşturacak yönde ilerler. Bir miktar ürün molekülleri oluşur oluşmaz, tersinir tepkime hemen başlar ve ürün moleküllerinden tekrar tepken molekülleri oluşur. *İleri ve geri yöndeki tepkime hızları birbirine eşit olduğunda ve tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri sabitlendiğinde kimyasal dengeye ulaşılır.*

Kimyasal denge dinamik bir süreçtir. Bu durum sandalye asansörle yukarıya doğru taşınan kayakçılarla, zirveden aşağıya doğru kayan kayakçıların sayısının birbirine eşit olduğu kalabalık bir kayak merkezindeki duruma benzetilebilir. Kayak merkezinde, kayakçıların sürekli bir dinamik durumu söz konusu olmasına rağmen, zirvedeki ve kayak merkezinin dibindeki insanların sayısı pek değişmez.

Kimyasal dengenin tepkenler ve ürünler olarak farklı bileşikler içerdiğine dikkat ediniz. Aynı bileşiğin iki fazı arasındaki dengeye *fiziksel denge* denir. Çünkü *oluşan değişiklikler fiziksel süreçlerdir*. Belirli bir sıcaklıkta kapalı bir kaptaki suyun buharlaşması fiziksel dengeye bir örnektir. Bu örnekte, sıvı fazdan ayrılan ve sıvı faza geri dönen  $H_2O$  moleküllerinin sayısı birbirine eşittir:



(Bölüm 4’de anlatıldığı gibi çift ok tepkimenin tersinir olduğunu ifade eder.)

Fiziksel dengenin bilinmesi, denge buhar basıncı gibi faydalı bilgilerin kavranmasını sağlar(bak. Kesim 11.8). Ancak, kimyacılar aşağıdaki eşitlikteki azot dioksit ( $NO_2$ ) ve diazot tetroksit ( $N_2O_4$ ) arasındaki tersinir tepkimede olduğu gibi, belirli kimyasal dengelerle ilgilenirler (Şekil 14.1).



Yukarıdaki denge tepkimesinin ilerlemesi kolaylıkla izlenebilir. Çünkü  $N_2O_4$  renksiz bir gazdır ve  $NO_2$  bazen kirli havada gördüğümüz gibi koyu kahve renkli bir gazdır.  $N_2O_4$  gazını boş bir balona doldurduğumuzu varsayınız. Anında,  $NO_2$  moleküllerinin oluştuğunu kanıtlayan bir miktar kahverengi renk gözlenir.  $N_2O_4$  ayrışması devam ettikçe renkteki koyulaşma devam eder. Bu durum  $N_2O_4$  ile  $NO_2$  arasında denge kurulana kadar devam eder. Dengeye ulaşıldıktan sonra,  $N_2O_4$  ve  $NO_2$  derişimleri sabitleneceğinden renkte daha fazla bir değişim gözlenmez. Saf  $NO_2$ ’den başlayarak da bir denge durumu oluşturulabilir. Bu durumda, bazı  $NO_2$  molekülleri bu araya gelip  $N_2O_4$  moleküllerini oluşturdukça,  $NO_2$  gazının kahverengi rengi kaybolmaya başlar. Denge sistemini oluşturmamanın bir başka yolu da,  $NO_2$  ve  $N_2O_4$  moleküllerini karıştırıp sistemdeki renk değişiminin durmasını beklemektir. Bu incelemeler, saf bileşenin ( $N_2O_4$

Animasyon  
Kimyasal Denge

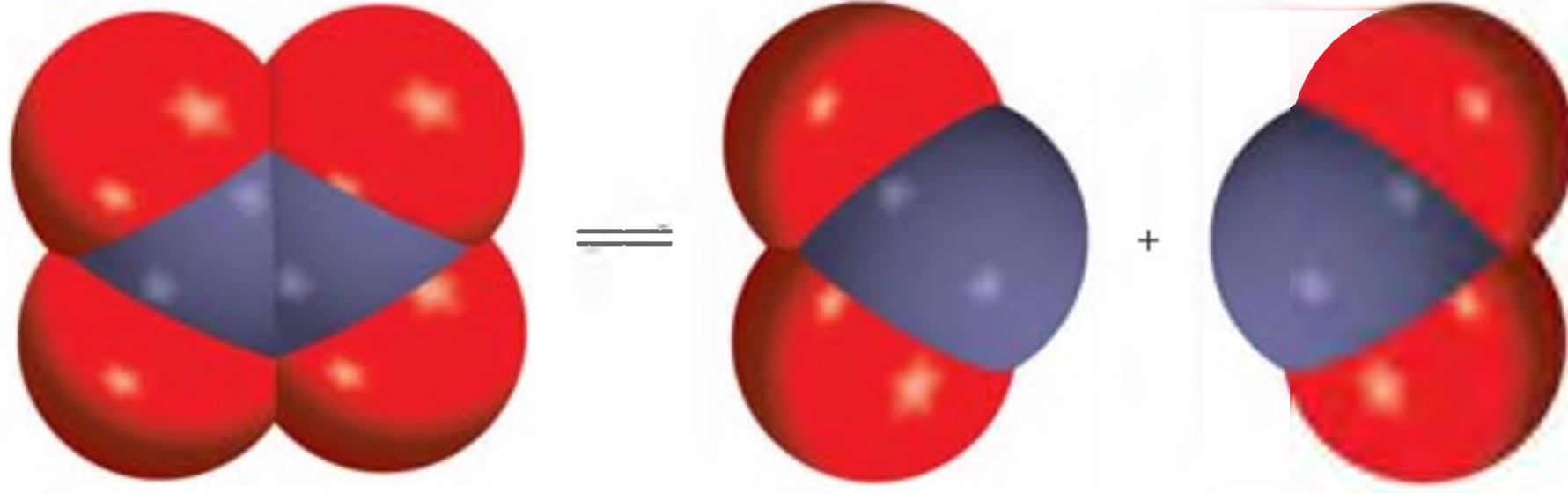


Oda sıcaklığındaki kapalı bir sistemde sıvı su kendi buharı ile dengededir



$NO_2$  ve  $N_2O_4$  gazları arasındaki denge.



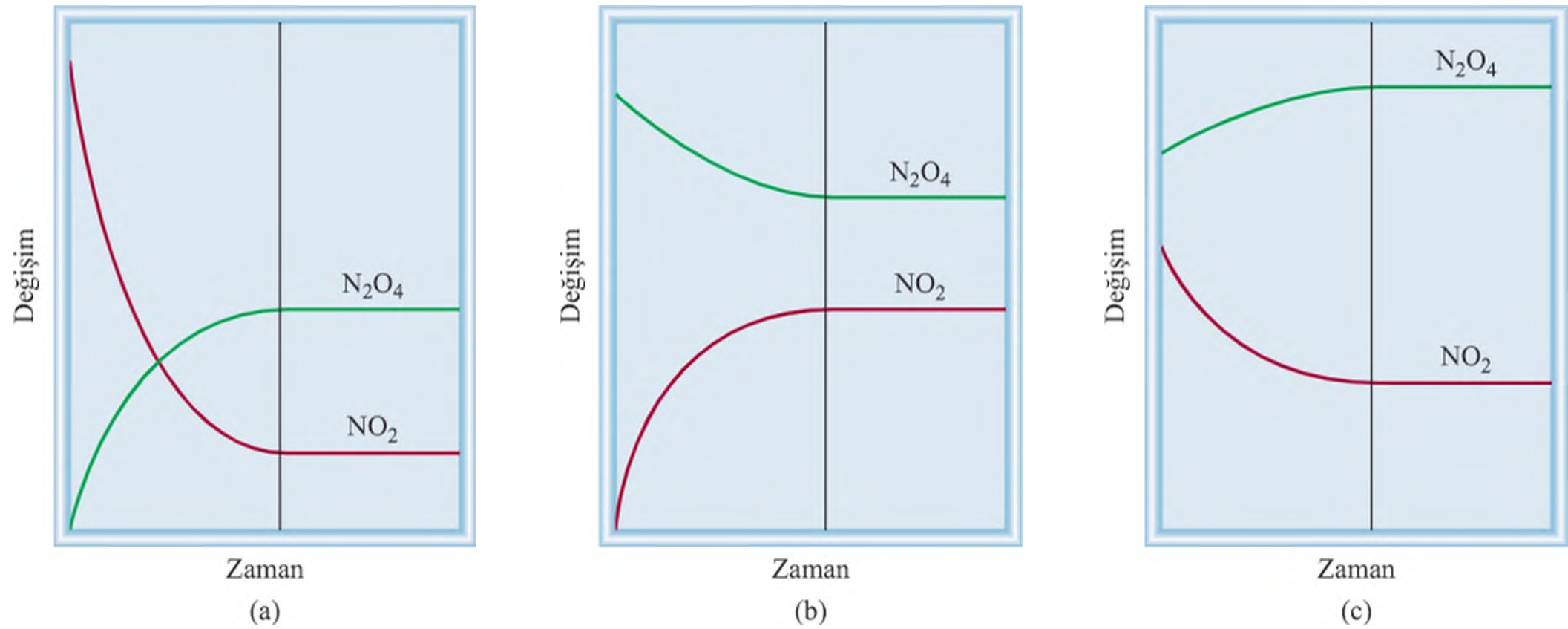


Şekil 14.1  $N_2O_4$  ve  $NO_2$  molekülleri arasındaki tersinir tepkime.

veya  $NO_2$ ) diğer gazı oluşturmak üzere tepkimeye girdiğini ve ilerleyen tepkimenin gerçekten tersinir olduğunu gösterir. Burada unutmamamız gereken husus, dengede  $N_2O_4$  moleküllerinin  $NO_2$  moleküllerine ve  $NO_2$  moleküllerinin  $N_2O_4$  moleküllerine dönüşümünün hala devam etmekte olduğudur. Dengede her iki yöndeki dönüşüm hızları eşit olduğundan, herhangi bir renk değişimi gözlenmez. Çünkü  $NO_2$  moleküllerinin uzaklaşma hızı oluşma hızı kadar hızlı olacak.  $N_2O_4$  molekülleri, ayrıştıkları hızda aynı zamanda oluşacaktır. Şekil 14.2’de bu üç durum özetlenmiştir.

### Denge Sabiti

25°C’de  $N_2O_4$  ile  $NO_2$  arasındaki tepkime için bazı deneysel veriler Çizelge 14.1’de verilmiştir. Burada gaz derişimleri molarite cinsinden verilmiş olup, başlangıçtaki ve dengedeki gazların mol sayıları, balonun litre cinsinden hacmi kullanılarak hesaplanabilir. Başlangıç derişimlerine bağlı olarak  $NO_2$  ve  $N_2O_4$  denge derişimlerinin değişiklik gösterdiğine dikkat ediniz. Dengede var olan  $[NO_2]$  ve  $[N_2O_4]$  arasındaki bağıntı, derişim oranları karşılaştırılarak bulunabilir.  $[NO_2]/[N_2O_4]$  şeklindeki basit oran, sabit bir değer değil farklı değerler verir. Dengede  $[NO_2]^2/[N_2O_4]$  şeklinde bir



Şekil 14.2  $NO_2$  ve  $N_2O_4$ ’ün üç farklı başlangıç durumuna göre  $NO_2$  ve  $N_2O_4$  derişimlerinin zamanla değişimi. (a) Başlangıçta sadece  $NO_2$  vardır. (b) Başlangıçta sadece  $N_2O_4$  vardır. (c) Başlangıçta  $NO_2$  ve  $N_2O_4$  karışımı vardır. Denge her bir durumda dikey çizginin sağında oluşmaktadır.

**Çizelge 14.1** 25°C'de NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Sistemi

Başlangıç Derişimleri (M)		Denge Derişimleri (M)		Denge Derişimleri Oranı	
[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \times 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \times 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \times 10^{-3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \times 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \times 10^{-3}$

matematiksel bağıntı kullanılırsa, bu oran başlangıçtaki derişimlerden bağımsız olarak yaklaşık  $4,63 \times 10^{-3}$  sabit değeri şeklinde bulunur.

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,63 \times 10^{-3} \quad (14.1)$$

Burada  $K$  bir sabittir. Bu ifadede [NO<sub>2</sub>] derişiminin üstel sayısı olan 2, tersinir tepkimedeki NO<sub>2</sub>'nin stokiyometrik katsayısı ile aynıdır.

Bu durumu aşağıdaki denge tepkimesi ile genelleleyebiliriz:



Burada a, b, c ve d tepkimeye giren A, B, C ve D türlerinin stokiyometrik katsayılarıdır. Belirli bir sıcaklıktaki tepkime için:

Bu eşitlikte denge derişimleri kullanılmalıdır.

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (14.2)$$

Burada  $K$  **denge sabitidir**. Eşitlik 14.2, 1864 yılında iki Norveçli kimyacı, Cato Guldberg<sup>1</sup> ve Peter Waage<sup>1</sup> tarafından türetilmiştir. Bu matematiksel ifade **kütle etkisi yasası** olarak bilinir. *Sabit sıcaklıkta dengedeki tersinir bir tepkime için tepken ve ürün derişimlerinin oranları sabit bir değer olan  $K$  denge sabiti ifadesine eşittir.* Derişimler değişse dahi, sistemi dengede ve sabit sıcaklıkta olduğu sürece, kütle etkisi yasası uyarınca  $K$  değerinin sabit kalacağını unutmayınız. Eşitlik 14.2 ve kütle etkisi yasasının geçerliliği pek çok tersinir tepkimeler için çalışılmış ve ispatlanmıştır.

Denge sabiti artık bir *oran* olarak tanımlanabilir. Bu oranda, denkleştirilmiş eşitlikteki stokiyometrik katsayılara göre kuvvetleri alınan *ürünlerin* denge derişimleri çarpımı paya yazılır. Paydada da *tepkenlerin* denge derişimleri için aynı işlem uygulanır. Denge sabitinin büyüklüğü, denge tepkimesinin ürünler mi yoksa tepkenler mi

<sup>1</sup>Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Norveçli kimyacı ve matematikçi. Guldberg'in çalışması esas olarak termodinamik üzerinedir.

<sup>1</sup>Peter Waage (1833-1900). Norveçli kimyacı. Tıpkı çalışma arkadaşı Guldberg gibi Waage'nin çalışmaları da esas olarak termodinamik üzerinedir.



yönünde ilerleyeceği hakkında bilgi verir. Eğer denge sabitinin büyüklüğü 1'den çok fazla ise ( $K \gg 1$ ) denge sağa kayar ve ürünleri oluşturmaya tercih eder. Aksine, eğer denge sabitinin büyüklüğü 1'den çok küçük ise ( $K \ll 1$ ) denge sola kayar ve tepkenleri oluşturmaya tercih eder (Şekil 14.3). Bu anlamda, 10'dan büyük her sayı  $\gg 1$  ve 0,1 den küçük her sayı  $\ll 1$  olarak kabul edilir.

İleri yöndeki tepkimede tepken olarak davranan herhangi bir madde ters yöndeki tepkimede ürün ve ürün olarak bulunan bir madde de diğer yöndeki tepkimede tepken olacağından, 'tepkenler' ve 'ürünler' kelimeleri kafa karıştırıcı gibi görünebilir. İşte bunu önlemek için, denge tepkimesinde solda bulunan maddeler için 'tepkenler', sağda bulunan maddeler için ise 'ürünler' tanımı kabul edilmiştir.

## 14.2 Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması

Denge sabitleri kavramı kimyada oldukça önemlidir. İlerleyen kısımlarda görüleceği gibi, denge sabitleri denge sistemleri de dahil çeşitli stokiyometri problemlerinin çözümünde anahtar rolü oynar. Örneğin, sülfürik asit verimini en üst düzeyde tutmak isteyen bir endüstriyel kimyacı, kükürdün yükseltgenmesinden başlayıp, nihai ürün oluşumuna kadar geçen sülfürik asit üretim sürecindeki her bir basamağın denge sabitlerinin neler olduğunu çok iyi anlaması gerekir. Klinik asit baz dengesi bozukluğu vakalarında uzmanlaşmış bir hekimin, zayıf asit ve zayıf bazların denge sabitlerini iyi bilmesi gerekir. Stratosferdeki ozon hasarı sürecini de gaz fazı tepkimelerinin denge sabitleri hakkında bilgi sahibi olan bir atmosfer kimyacısı daha iyi anlayabilir.

Denge sabitlerini kullanırken, onları tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri cinsinden ifade etmeliyiz. Eşitlik 14.2, denge derişimlerini bulmamıza yarayan genel bir formül olup kütle etkisi yasasına göre türetilmiştir. Ancak, tepken ve ürün derişimleri farklı derişim birimlerinde ifade edilebildiğinden ve tepkimedeki türler her zaman aynı fazda olmadığından, aynı tepkime için denge sabitini ifade etmenin birden fazla yolu vardır. Biz, tepkenlerin ve ürünlerin aynı fazda olduğu tepkimeleri inceleyerek başlayacağız.

### Homojen Denge

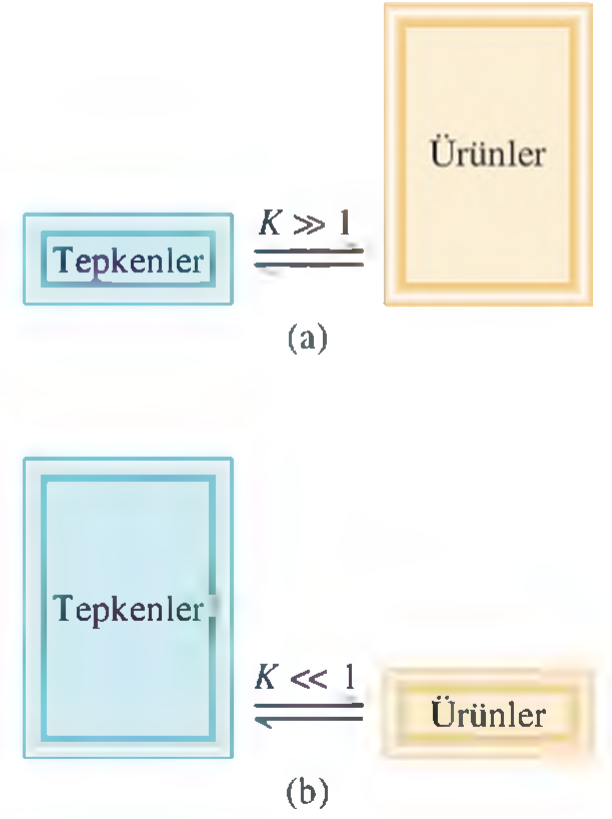
**Homojen denge** ifadesi tepkimedeki tüm türlerin aynı fazda olduğu tepkimeler için kullanılır. Homojen gaz fazı tepkimesine bir örnek olarak  $N_2O_4$  ayrışması verilebilir. Eşitlik 14.1'de olduğu gibi denge sabiti şöyledir:

$$K_d = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$K_d$  terimindeki alt indis, tepkimedeki türlerin derişimlerinin molarite veya mol/L cinsinden olduğunu gösterir. Gaz tepkimelerinde tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri, kısmi basınçları cinsinden de verilebilir. Eşitlik 5.8'de verildiği gibi, sabit basınçta bir gazın  $P$  basıncı, gazın mol/L cinsinden derişimi ile doğrudan ilişkili olup  $P = (n/V)RT$  şeklinde yazılır. Böylece aşağıda verilen denge süreci için,



$\gg$  ve  $\ll$  işaretleri, verilen değerden "çok büyük" ve "çok küçük" anlamı taşır.



**Şekil 14.3** (a) Denge, ürünler tepkenlerden fazladır ve denge sağa kaymıştır. (b) Ters yöndeki durumda, tepkenler ürünlerden fazladır ve denge sola kaymıştır.

şu ifadeyi yazabiliriz:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (14.3)$$

Burada  $P_{\text{NO}_2}$  ve  $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$  sırasıyla  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  için atm cinsinden denge kısmi basınçlarıdır.  $K_p$  deki alt indis denge derişimlerinin basınçlar cinsinden verildiğini gösterir.

Tepken ve ürünlerin kısmi basınçları bunların mol/L cinsinden verilen derişimlerine eşit olmadığından, genellikle,  $K_d$  ile  $K_p$  birbirine eşit değildir.  $K_p$  ile  $K_d$  arasındaki basit ilişki aşağıdaki şekilde türetilir. Aşağıdaki gaz fazı denge tepkimesini göz önüne alalım.



Burada  $a$  ve  $b$  stokiyometrik katsayılarıdır. Denge sabiti  $K_d$  şöyle ifade edilir:

$$K_d = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

ve denge sabiti  $K_p$  aşağıdaki şekilde verilebilir.  $K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$

Burada  $P_A$  ve  $P_B$ , A ve B'nin kısmi basınçlarıdır. Gazların ideal davrandığı kabul edilirse şu ifadeler yazılır:

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Burada  $V$  litre cinsinden kabın hacmidir. Aynı şekilde  $P_B$  aşağıdaki gibi yazılır.

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Yukarıdaki eşitlikler  $K_p$  ifadesinde yerlerine yazılırsa,

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

Şimdi,  $n_A/V$  ve  $n_B/V$  terimleri mol/L birimine sahip olup yerlerine  $[\text{A}]$  ve  $[\text{B}]$  yazılabilir. Buna göre:

$$K_p = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} (RT)^{\Delta n}$$

$$= K_d (RT)^{\Delta n} \quad (14.4)$$

Burada  $\Delta n$ 'in anlamı şudur:

$$\Delta n = b - a$$

$$= \text{gaz ürünlerin mol sayısı} - \text{gaz tepkenlerin mol sayısı}$$

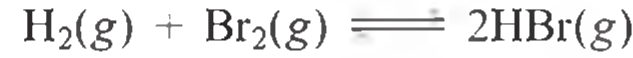


Basınçlar genellikle atm cinsinden verildiğinden,  $R$  gaz sabiti  $0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$  olarak alınır. Sonuç olarak,  $K_p$  ile  $K_c$  arasındaki bağıntı aşağıdaki şekilde verilir:

$$K_p = K_c(0,0821T)^{\Delta n} \quad (14.5)$$

Bu eşitliği kullanabilmek için  $K_p$ 'deki basınçlar atm cinsinden olmalıdır.

Genelde  $K_p \neq K_c$ 'dir. Ancak, aşağıdaki dengedeki gibi moleküler hidrojen ve moleküler bromun hidrojen bromür ile dengede olduğu,  $\Delta n = 0$  koşullarında  $K_p = K_c$ 'dir.

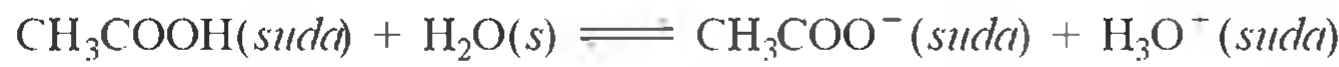


Bu durumda, Eşitlik (14.5) aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} K_p &= K_c(0,0821T)^0 \\ &= K_c \end{aligned}$$

Herhangi bir sayının sıfırıncı kuvveti 1'dir.

Homojen dengeye bir başka örnek olarak asetik asitin ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) sudaki iyonlaşması verilebilir:



Denge sabiti ifadesi şöyledir:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Bu eşitlikte  $K_d$  yazılmasının nedeni, bunu aşağıda türetilecek olan denge sabitinin son halinden ayırt etmek içindir. 1 L yani 1000 g suda,  $1000 \text{ g}/(18,02 \text{ g/mol})$  yani 55,5 mol su vardır. Bu nedenle suyun “derişimi”  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$  veya 55,5 M'dir (bak s. 585). Suyun bu derişimi çözeltideki diğer türlerin derişimleri olan genellikle 1 M veya daha küçük derişimlerle kıyaslandığında oldukça fazla bir miktardır. Buna göre, suyun derişiminin tepkime süresince kayda değer miktarda değişmediği kabul edilebilir. Böylece  $[\text{H}_2\text{O}]$  sabit alınarak denge sabiti tekrar aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

burada

$$K_d = K_d^*[\text{H}_2\text{O}]$$

## Denge Sabiti ve Birimler

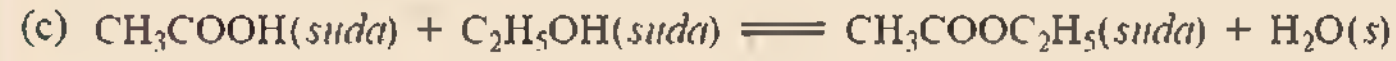
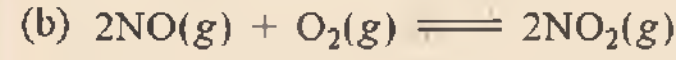
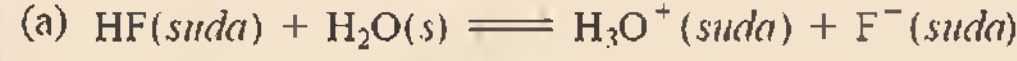
Dikkat edilirse denge sabitinde birimlerin belirtilmemesi genel bir uygulamadır. Termodinamikte denge sabiti, derişimlerden ziyade aktiflikler cinsinden ifade edilir. İdeal bir sistem için bir maddenin aktifliği, derişiminin veya kısmi basıncının 1 M veya 1 atm standart değere bölünmesiyle elde edilir. Bu işlem bütün birimleri yok eder. Ancak derişim veya basıncın sayısal değerlerini değiştirmez. Sonuç olarak  $K$  birimsizdir. Bu konu Bölüm 15 ve 16'daki asit baz dengeleri ve çözünürlük dengeleri konularında daha detaylı ele alınacaktır.

Örnek 14.1'den 14.3'e kadar denge sabiti ifadelerinin yazılması ile denge sabitlerinin ve denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmiştir.

İdeal olmayan sistemler için, aktiflikler sayısal anlamda derişimlere tam olarak eşit değildir. Bazen aralarında kayda değer farklılıklar olabilir. Aksi belirtilmedikçe, bütün sistemler ideal olarak kabul edilecektir.

**Örnek 14.1**

Aşağıdaki tersinir denge tepkimeleri için  $K_d$  ve uygulanabiliyorsa  $K_p$  ifadelerini yazınız:



**İzlenecek Yol** Aşağıdaki olguları unutmayınız: (1)  $K_p$  ifadesi sadece gaz tepkimeleri için uygulanabilir ve (2) çözücünün (genellikle su) derişimi denge sabiti ifadesinde yer almaz.

**Çözüm** (a) Bu tepkimede hiçbir gaz bulunmadığından,  $K_p$  yazılamaz ve sadece  $K_d$  şöyle yazılabilir:

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]}$$

HF zayıf bir asit olduğundan, asidin iyonlaşması sırasında harcanan suyun miktarı çözücü olarak bulunan toplam suyun miktarı ile kıyaslandığında ihmal edilebilir. Böylece, denge sabitini aşağıdaki şekilde yeniden yazabiliriz:

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

(b)  $K_d = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$   $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$

(c)  $K_d$  denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir:

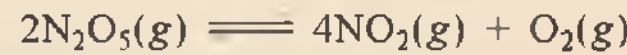
$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Tepkimede türetilen su miktarı çözücü olarak kullanılan su ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olduğundan, suyun derişimi değişmez. Böylece, yeni denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir:

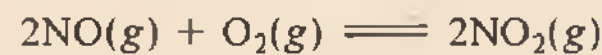
$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

**Benzer problemler:** 14.7, 14.8.

**Alıştırma** Diazot pentoksitin bozunması için  $K_d$  ve  $K_p$ 'yi yazınız.

**Örnek 14.2**

Aşağıdaki denge tepkimesi 230°C'de incelenmiştir:



Bir deneyde, tepkenlerin dengedeki derişimleri  $[\text{NO}] = 0,0542 \text{ M}$ ,  $[\text{O}_2] = 0,127 \text{ M}$  ve  $[\text{NO}_2] = 15,5 \text{ M}$  olarak bulunmuştur. Belirtilen sıcaklıkta denge sabiti  $K_d$ 'yi hesaplayınız.

(Devamı)



**İzlenecek Yol** Verilen derişimler denge derişimleridir. Birimleri mol/L olduğundan, kütle etkisi yasası kullanılarak  $K_d$  denge sabiti hesaplanabilir [Eşitlik (14.2)].

**Çözüm** Denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir:

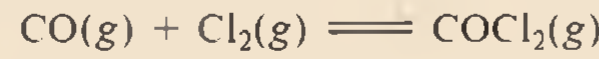
$$K_d = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Derişimleri bu ifadede yerlerine yazarsak aşağıdaki sonucu elde ederiz.

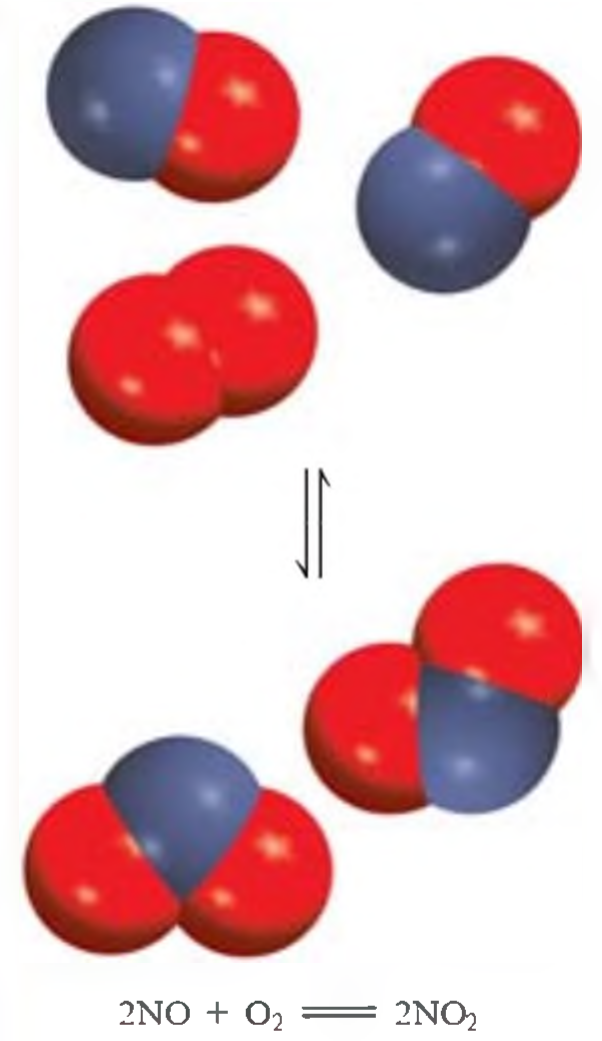
$$K_d = \frac{(15,5)^2}{(0,0542)^2(0,127)} = 6,44 \times 10^5$$

**Kontrol**  $K_d$ 'nin birimsiz olduğuna dikkat ediniz. Ayrıca,  $K_d$  değerinin yüksek olması, dengedeki ürün derişiminin ( $\text{NO}_2$ ) daha yüksek, tepken derişimlerinin ( $\text{NO}$  ve  $\text{O}_2$ ) ise daha az olmasıyla uyumludur.

**Alıştırma** Fosgen olarak da bilinen karbonil klorür ( $\text{COCl}_2$ ), I. Dünya savaşında zehirli gaz olarak kullanılmıştı. Karbon monoksit ve moleküler klordan karbonil klorürün oluştuğu tepkimede.



74°C'deki denge derişimleri  $[\text{CO}] = 1,2 \times 10^{22} M$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,054 M$  ve  $[\text{COCl}_2] = 0,14 M$  olduğuna göre,  $K_d$  denge sabiti değerini hesaplayınız.



Benzer problem: 14.16.

### Örnek 14.3

Fosfor pentaklorürün, fosfor triklorür ve moleküler klora bozunması tepkimesi şöyledir:



250°C'de denge sabiti  $K_p$  değeri 1,05 olarak bulunmuştur.  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{PCl}_3$  için denge kısmi basınçları sırasıyla 0,875 atm ve 0,463 atm olarak verildiğine göre,  $\text{Cl}_2$ 'nin denge kısmi basıncı nedir?

**İzlenecek Yol** Tepkimeye giren gazların derişimleri atm cinsinden verildiğine göre, denge sabiti  $K_p$  cinsinden yazılabilir. Bilinen  $K_p$  değeri ve  $\text{PCl}_3$  ve  $\text{PCl}_5$ 'in denge basınçları kullanılarak  $P_{\text{Cl}_2}$  hesaplanabilir.

**Çözüm** Önce  $K_p$  ifadesi tepkimedeki türlerin kısmi basınçları cinsinden yazılır.

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

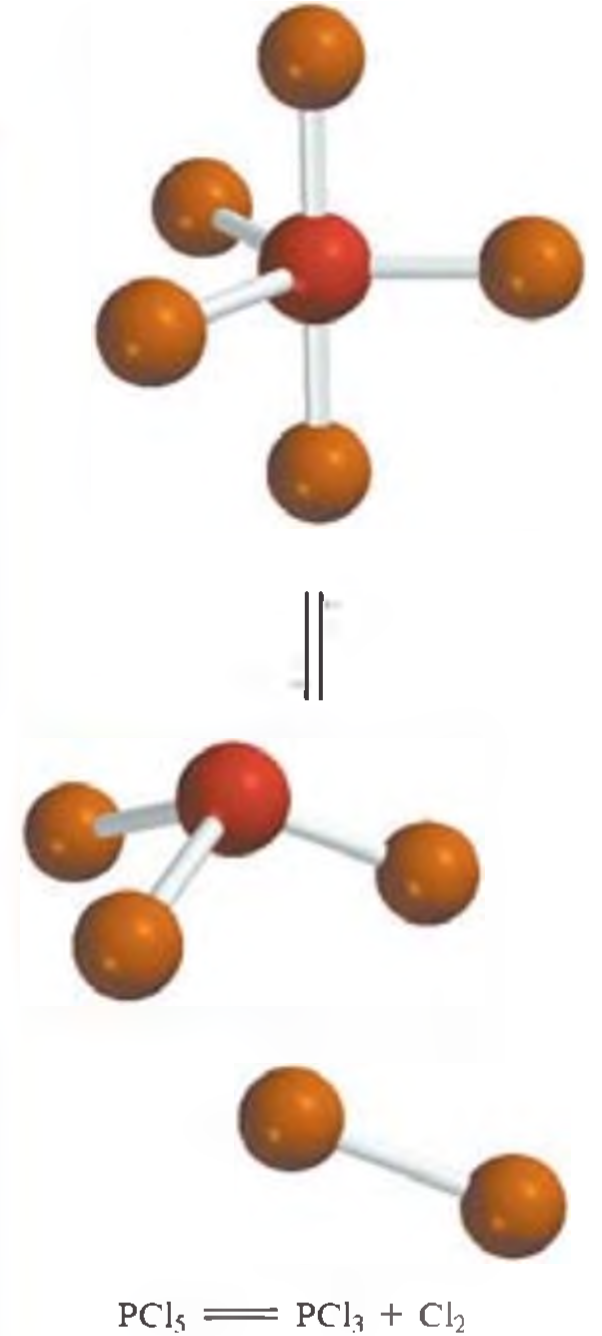
Kısmi basınçlar bilindiğine göre aşağıdaki şekilde çözüm yapılabilir.

$$1,05 = \frac{(0,463)(P_{\text{Cl}_2})}{(0,875)}$$

veya

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(1,05)(0,875)}{(0,463)} = 1,98 \text{ atm}$$

(Devamı)



**Berzer problem:** 14.19.



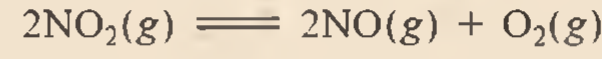
**Berzer problemler:** 14.17, 14.18.



Kalsit minerali, tebeşir ve mermer gibi kalsiyum karbonattan oluşmuştur.

**Kontrol** Sonuç verilirken  $P_{\text{Cl}_2}$ 'nin biriminin atm olarak eklendiğine dikkat ediniz.

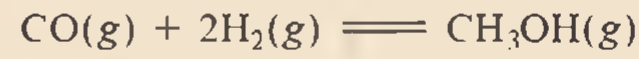
**Alıştırma** Aşağıda verilen tepkimenin 1000 K'de  $K_p$  denge sabiti.



158'dir.  $P_{\text{NO}_2} = 0,400$  atm ve  $P_{\text{NO}} = 0,270$  atm ise  $P_{\text{O}_2}$  değeri nedir?

### Örnek 14.4

Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) endüstride aşağıdaki tepkime uyarınca üretilmektedir.



Bu tepkime için  $220^\circ\text{C}$ 'de  $K_d$  denge sabiti 10,5 ise bu sıcaklıktaki  $K_p$  değeri nedir?

**İzlenecek Yol**  $K_d$  ve  $K_p$  arasındaki ilişki Eşitlik 14.5'de verilmiştir. Tepkenler ürünler dönüşürken gazların mol sayılarında gerçekleşen değişiklik aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

$$\Delta n = \text{gaz ürünlerin mol sayısı} - \text{gaz tepkenlerin mol sayısı}$$

Sıcaklık için hangi birim kullanılmalıdır?

**Çözüm**  $K_d$  ile  $K_p$  arasındaki bağıntı şöyledir:

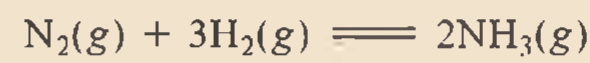
$$K_p = K_d(0,0821 T)^{\Delta n}$$

$T = 273 + 220 = 493$  K ve  $\Delta n = 1 - 3 = -2$  olduğundan,

$$\begin{aligned} K_p &= (10,5)(0,0821 \times 493)^{-2} \\ &= 6,41 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

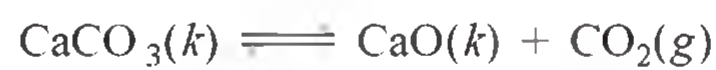
**Kontrol**  $K_p$ 'nin'de  $K_d$  gibi birimsiz bir nicelik olduğuna dikkat ediniz. Bu örnekte de görüldüğü gibi, aynı tepkimenin denge sabiti değerleri, derişimlerin mol/L veya atm cinsinden alınmasına bağlı olarak oldukça farklı olabilir.

**Alıştırma**  $375^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşen aşağıdaki tepkime için  $K_p = 4,3 \times 10^{-4}$  olduğuna göre,  $K_d$  değerini hesaplayınız.



### Heterojen Dengeler

Tahmin edebileceğiniz gibi, **heterojen denge** farklı fazlardaki tepkenler ve ürünlerin oluşturduğu tersinir tepkimeler neticesinde oluşur. Örneğin, kalsiyum karbonat kapalı bir kaptan ısıtıldığında, aşağıdaki dengeye ulaşılır:





Tepkimedeki iki katı ve bir gaz, üç ayrı faz oluşturur. Dengedeki tepkime için, denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$K_d = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (14.6)$$

Yine burada türetilecek olan denge sabitinin son halinden ayırt etmek için  $K$ 'nin üzerine işaret konmuştur. Diğer yandan, bir katının “derişimi” yoğunluğu gibi bir şiddet özelliği olduğundan, miktarına bağlı değildir. Örneğin, bakırın  $20^\circ\text{C}$ 'deki “molar derişimi” (yoğunluğu:  $8,96 \text{ g/cm}^3$ ), bakır 1 gram veya 1 ton da olsa aynıdır:

$$[\text{Cu}] = \frac{8,96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63,55 \text{ g}} = 0,141 \text{ mol/cm}^3 = 141 \text{ mol/L}$$

Bu nedenle,  $[\text{CaCO}_3]$  ve  $[\text{CaO}]$  derişimleri sabit olup, denge sabitinin içine dahil edilir. Buna göre, Eşitlik (14.6) aşağıdaki şekilde basitleştirilebilir:

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K_d' = K_d = [\text{CO}_2] \quad (14.7)$$

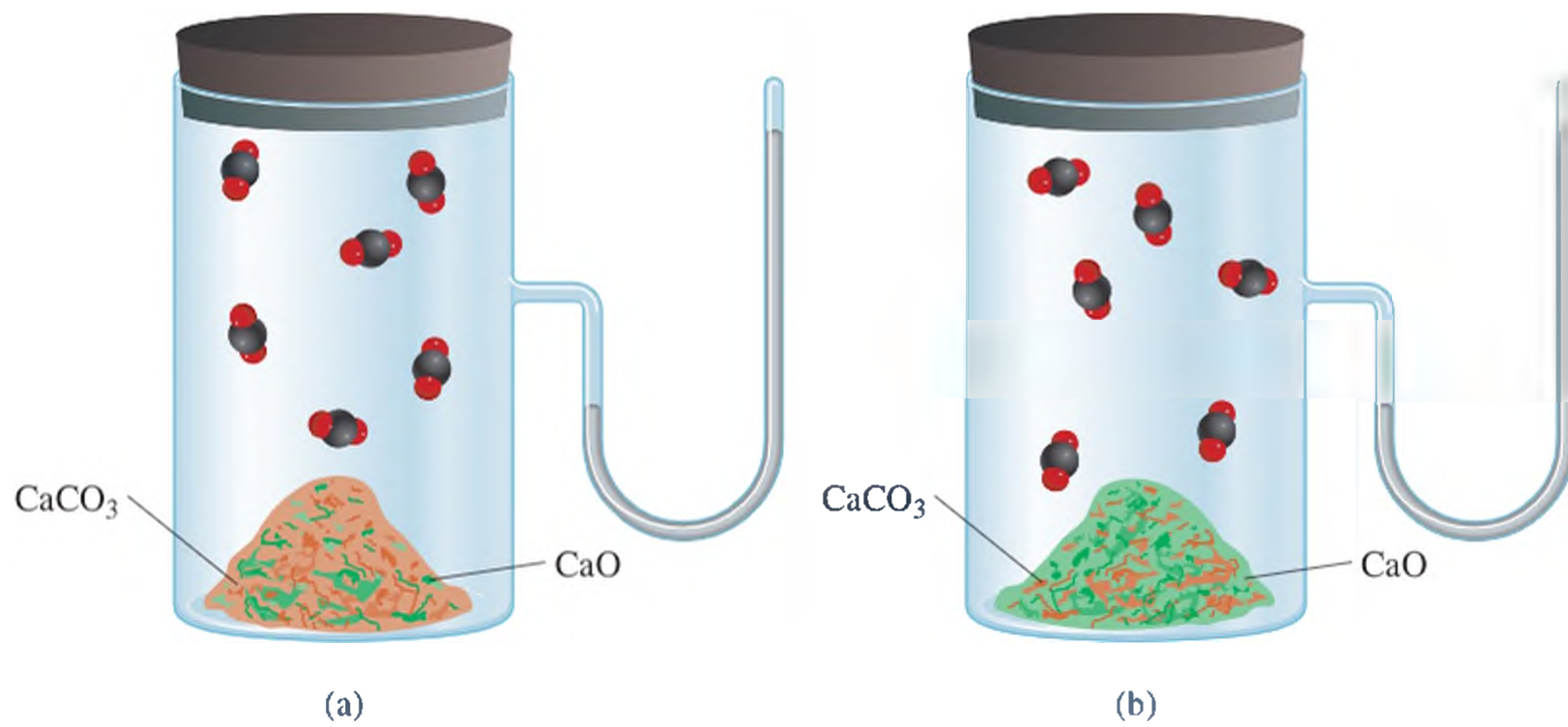
Burada  $K_d$  “yeni” denge sabiti olup sadece  $\text{CO}_2$  derişimi cinsinden rahatlıkla ifade edilebilir. Dikkat edilirse,  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{CaO}$ 'ın her birinden dengede bir miktar bulunduğu sürece  $K_d$  değeri bunların miktarlarından bağımsızdır (Şekil 14.4).

Eğer derişimler aktiflikler ile yer değiştirilirse, durum daha basitleşir. Termodinamikte saf bir katının aktifliği 1'dir. Böylece,  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{CaO}$ 'un derişimleri birimdir ve denge eşitliği  $K_d = [\text{CO}_2]$  şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde, saf sıvının aktifliği de 1'dir. Böylece, bir tepken veya ürün sıvı ise, bunları denge sabiti ifadesinden çıkarabiliriz.

Alternatif olarak, denge sabitini aşağıdaki şekilde de yazabiliriz

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (14.8)$$

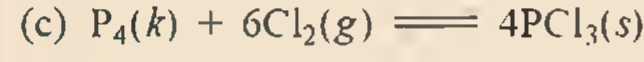
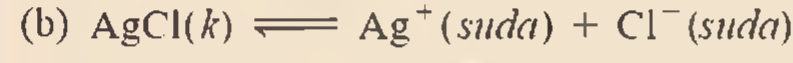
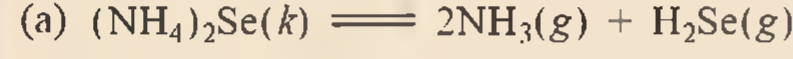
Bu durumda denge sabiti kolaylıkla ölçülebilecek olan  $\text{CO}_2$  gazının basıncına sayısal olarak eşit olur.



**Şekil 14.4** (a) ve (b) şekillerinde farklı miktarlarda  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{CaO}$  bulunmasına karşın, aynı sıcaklıktaki  $\text{CO}_2$  denge basıncı her iki durumda da aynıdır.

**Örnek 14.5**

Aşağıda verilen her bir heterojen sistem için  $K_d$  ve mümkün ise  $K_p$  denge sabiti ifadelerini yazınız.



**İzlenecek Yol** Aktivlikleri bire eşit olduğundan denge sabiti ifadesinde saf katılar ve saf sıvılar yazılmaz.

**Çözüm** (a)  $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$  bir katı olduğundan,  $K_d$  denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılır:

$$K_d = [\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{Se}]$$

Alternatif olarak,  $K_p$  denge sabiti ifadesini  $\text{NH}_3$  ve  $\text{H}_2\text{Se}$ 'nin kısmi basınçları cinsinden de yazabiliriz.

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{Se}}$$

(b) Burada  $\text{AgCl}$  katı olduğundan denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$K_d = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Tepkimede gaz olmadığından  $K_p$  ifadesi yazılamaz.

(c) Dikkat edilirse,  $\text{P}_4$  bir katı ve  $\text{PCl}_3$  ise bir sıvı olduğundan denge sabiti ifadesinde yer almazlar. Böylece  $K_d$  aşağıdaki şekilde yazılabilir.

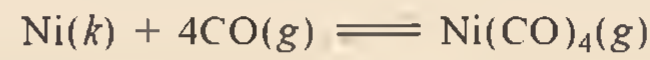
$$K_d = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6}$$

Alternatif olarak, denge sabitini  $\text{Cl}_2$ 'nin basıncı cinsinden de yazabiliriz:

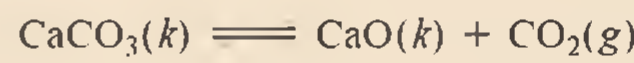
$$K_p = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}^6}$$

Benzer problem: 14.8.

**Alıştırma** Nikeli diğer safsızlıklarından ayırmak için kullanılan nikel tetrakarbonil oluşumu tepkimesi için  $K_d$  ve  $K_p$  denge sabiti ifadelerini yazınız.

**Örnek 14.6**

Aşağıdaki heterojen dengede  $\text{CO}_2$ 'nin  $800^\circ\text{C}$ 'deki basıncı  $0,236 \text{ atm}$  olduğuna göre,



(a)  $K_p$  ve (b)  $K_d$  değerlerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Saf katıların denge sabiti ifadesinde yer almayacağını hatırlayınız.  $K_p$  ve  $K_d$  arasındaki ilişki Eşitlik 14.5'de verilmiştir.

(Devamı)



**Çözüm** (a) Eşitlik 14.8 kullanılarak

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \\ = 0.236$$

(b) Eşitlik 14.5'den

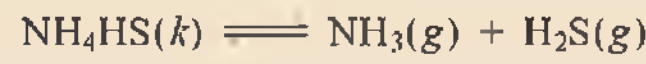
$$K_p = K_d(0.0821 T)^{\Delta n}$$

olduğu bilinmektedir.

Bu durumda  $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$  ve  $\Delta n = 1$  değerlerini eşitlikte yerine yazarsak

$$0.236 = K_d(0.0821 \times 1073) \\ K_d = 2.68 \times 10^{-3}$$

**Alıştırma** 395 K'de gerçekleşen aşağıdaki denge tepkimesinde her bir gazın kısmi basıncı 0.265 atm olduğuna göre  $K_p$  ve  $K_d$  değerlerini hesaplayınız.



Benzer problem: 14.22.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki tepkimelerden hangisinde  $K_d$  değeri  $K_p$ 'ye eşittir?

- (a)  $4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$
- (b)  $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{suda}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(s) + \text{O}_2(g)$
- (c)  $\text{PCl}_3(g) + 3\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons 3\text{HCl}(g) + \text{P}(\text{NH}_2)_3(g)$

### Çoklu Dengeler

Şimdiye kadar incelenen tepkimeler nispeten basit idi. Daha karmaşık bir durumu ise, denge sistemindeki bir ürünün ikinci bir denge sürecinde tepkimeye girdiği durumdur:



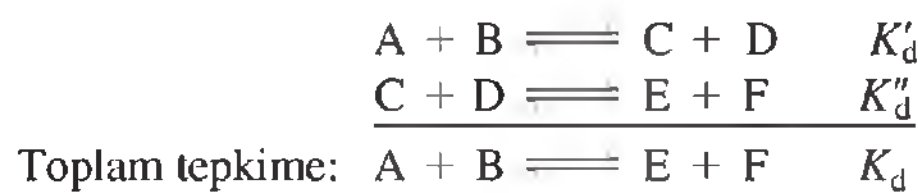
İlk tepkimede oluşan C ve D ürünleri, tekrar tepkimeye girerek E ve F ürünlerini oluştururlar. Böyle bir dengede iki ayrı denge sabiti ifadesi yazılabilir:

$$K'_d = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

ve

$$K''_d = \frac{[\text{E}][\text{F}]}{[\text{C}][\text{D}]}$$

Net tepkime, yukarıdaki iki tepkimenin toplamından elde edilir.



Toplam tepkime için  $K_d$  ifadesi

$$K_d = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Aynı ifade  $K'_d$  ve  $K''_d$  ifadelerini çarparak da bulunabilir:

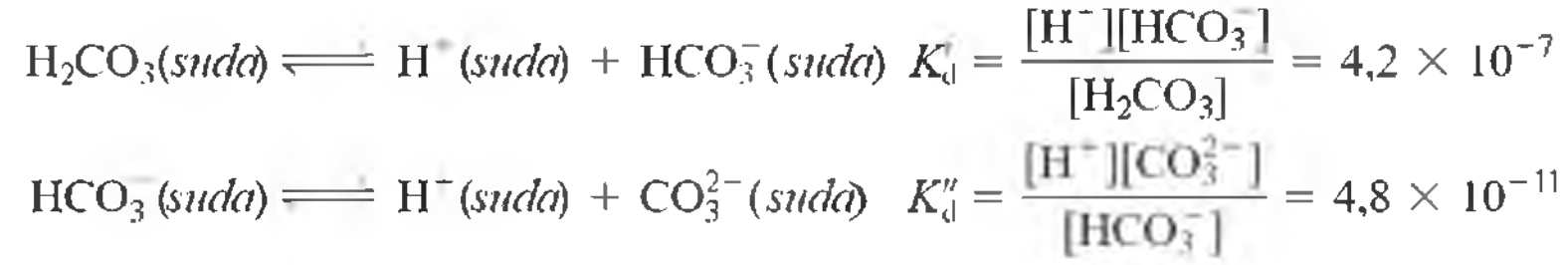
$$K'_d K''_d = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Buna göre,

$$K_d = K'_d K''_d \quad (14.9)$$

Şimdi çoklu dengeler hakkında daha önemli bir tanımlama yapabiliriz: Bir tepkime iki veya daha fazla tepkimenin toplamı şeklinde verilebiliyorsa, toplam tepkimenin denge sabiti her bir tepkimenin denge sabitlerinin çarpımı ile verilebilir.

*Çoklu dengelere en yaygın örnek olarak diprotik asitlerin sulu çözeltideki iyonlaşmaları verilebilir. Karbonik asit ( $H_2CO_3$ ) için  $25^\circ C$ 'de aşağıdaki denge sabitleri tespit edilmiştir:*



Net tepkime bu iki tepkimenin toplamıdır.



Bu tepkimenin  $K_d$  denge sabiti şöyle yazılabilir:

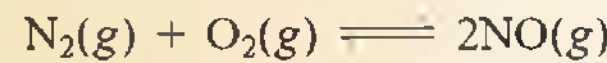
$$K_d = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Eşitlik 14.9 kullanılarak aşağıdaki sonuca ulaşılabilir:

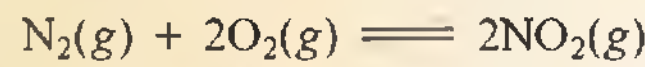
$$\begin{aligned} K_d &= K'_d K''_d \\ &= (4,2 \times 10^{-7})(4,8 \times 10^{-11}) \\ &= 2,0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

### ***Kavramların Değerlendirilmesi***

Aşağıdaki tepkime için size denge sabiti değeri verilmektedir.



Buna göre sizden aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplamanız istenmektedir.



Buna göre, başka hangi denge sabiti değerinin (bir başka tepkime için) bilinmesine ihtiyaç vardır? Bütün dengelerin aynı sıcaklıkta gerçekleştiğini farz ediniz.

### ***K İfadesi ve Denge Eşitliği***

Bu kesimi sonuçlandırmadan önce, denge sabitlerini yazmada kullanılan iki önemli kuralı hatırlamak gerekir:



1. Tersinir bir tepkimenin eşitliği zıt yönde yazılırsa, denge sabiti orijinal denge sabitinin tersi olur. Buna göre,  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  dengesini aşağıdaki şekilde yazarsak, x' in tersi 1/x'dir.



25°C'de denge ifadesi şöyledir.

$$K_d = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,63 \times 10^{-3}$$

Ancak bu denge aşağıdaki gibi de verilebilir:

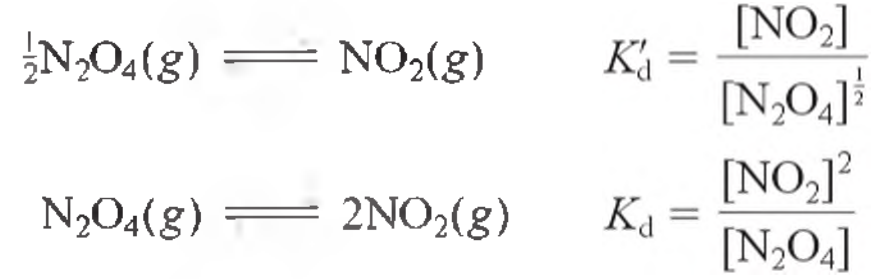


Bu durumda denge sabiti şöyle yazılır:

$$K'_d = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K_d} = \frac{1}{4,63 \times 10^{-3}} = 216$$

Görüldüğü gibi  $K_d = 1/K'_d$  veya  $K_d K'_d = 1,00$ 'dır. Hem  $K_d$  hem de  $K'_d$  geçerli denge sabitidir. Ancak  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  sistemi için denge eşitliğinin nasıl yazıldığını belirtmeden, denge sabitinin  $4,63 \times 10^{-3}$  veya 216 olduğunu söylemek anlamsızdır.

2.  $K$  denge sabitinin değeri, denge eşitliğinin nasıl denkleştirildiğine de bağlıdır. Aynı tepkimenin aşağıdaki gibi farklı şekilde denkleştirilmesi göz önüne alınırsa:



Üslere bakıldığında  $K'_d = \sqrt{K_d}$  olduğu görülür. Çizelge 14.1'de  $K_d = 4,63 \times 10^{-3}$  olarak verildiğinden,  $K'_d = 0,0680$  olur.

Kütle etkisi yasası uyarınca, denge sabiti ifadesindeki her bir derişimin üssü onun tepkimedeki stokiyometrik katsayısına eşit alınır. Buna göre, bir kimyasal tepkimenin stokiyometrik katsayıları iki katına çıkartılırsa, buna karşılık gelen denge sabiti orijinal değerin karesine, eşitlik katsayıları üç katına çıkartılırsa, buna karşılık gelen denge sabiti de orijinal değerin küpüne eşit vb. olur.  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  örneğinde bir kez daha görüldüğü gibi, denge sabitinin sayısal değerini verebilmek için kimyasal eşitliğin yazılması gerekmektedir.

Örnek 14.7'de aynı tepkimenin farklı şekilde denkleştirilmesiyle elde edilen durumları için denge sabitlerinin yazılması irdelenmiştir.

### Örnek 14.7

Amonyak üretim tepkimesi aşağıda görüldüğü gibi farklı şekillerde yazılabilir:

- (a)  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$   
 (b)  $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$   
 (c)  $\frac{1}{3}\text{N}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{NH}_3(g)$

(Devamı)

Her bir tepkime için denge sabiti ifadesini yazınız. (Tepkime türlerinin derişimlerini mol/L alınız.)

(d) Denge sabitleri birbiri ile nasıl ilişkilendirilebilir?

**İzlenecek Yol** Aynı tepkime sistemi için, üç farklı ifade verilmiştir. Denge sabiti ifadesinin, tepkimenin stokiometrik olarak nasıl denkleştirildiğine bağlı olduğunu unutmamak gerekir.

### Çözüm

$$(a) \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$(b) \quad K_b = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^2[\text{H}_2]^2}$$

$$(c) \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^3}{[\text{N}_2]^3[\text{H}_2]}$$

$$(d) \quad \begin{aligned} K_a &= K_b^2 \\ K_a &= K_c^3 \\ K_b^2 &= K_c^3 \quad \text{veya} \quad K_b = K_c^2 \end{aligned}$$

Benzer problem: 14.20.

**Alıştırma** Aşağıdaki her bir tepkime için  $K_d$  denge sabiti ifadesini yazınız ve bunların birbiriyle bağıntısını gösteriniz: (a)  $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$  (b)  $\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 3\text{O}_3(g)$ .

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki denge sabiti ifadesini kullanarak, gaz fazı tepkimesi için denkleştirilmiş bir kimyasal eşitlik yazınız.

$$K_d = \frac{[\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{NO}_2]^2[\text{H}_2]^7}$$

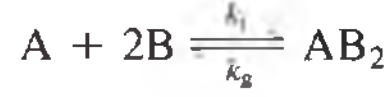
### Denge Sabiti İfadelerinin Yazılması ile İlgili Kuralların Özeti

1. Tepkimedeki türlerin derişimleri yoğun fazda mol/L, gaz fazında ise mol/L veya atm cinsinden verilir.  $K_d$  ile  $K_p$  arasındaki basit ilişki Eşitlik 14.5'de verilmiştir.
2. Denge sabiti ifadelerinde saf katıların, saf sıvıların (heterojen dengelerde) ve çözücülerin (homojen dengelerde) derişimleri yer almaz.
3. Denge sabiti ( $K_d$  veya  $K_p$ ) birimsiz bir nicelikdir.
4. Denge sabitinin sayısal değeri verilirken, denkleştirilmiş eşitlik ve sıcaklık belirtilmelidir.
5. Bir tepkime iki veya daha fazla tepkimenin toplamı şeklinde ifade ediliyorsa, toplam tepkime için denge sabiti, her bir tepkimenin denge sabitlerinin çarpımı şeklinde verilir.

### 14.3 Kimyasal Kinetik ve Kimyasal Denge Arasındaki İlişki

Eşitlik 14.2’de tanımlandığı gibi,  $K$  denge sabiti, verilen sıcaklıkta bileşenlerin denge derişimindeki değışimlere bağı olmaksızın sabittir. Kimyasal tepkimelerin kinetiğı incelenerek bunun neden böyle olduğı ve daha fazlası öğrenilebilir.

Aşağıdaki tersinir tepkimenin gerçekleşme mekanizmasının her iki yönde de tek bir *basit basamakta* olduğunu farz edelim:



İleri yöndeki hız,

$$\text{hız}_i = k_i[A][B]^2$$

ve geri yöndeki hız,

$$\text{hız}_g = k_g[AB_2]$$

ifadeleri ile verilir. Eşitliklerdeki  $k_i$  ve  $k_g$ , ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hız sabitleridir. Denge de net bir değışim olmayacağından, bu iki hız birbirine eşit olmalıdır:

$$\text{hız}_i = \text{hız}_g$$

veya,

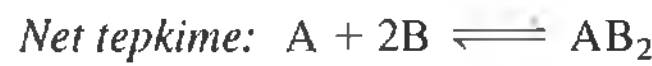
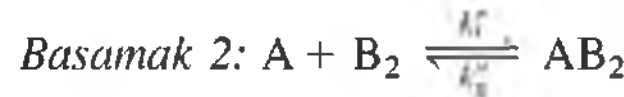
$$\begin{aligned} k_i[A][B]^2 &= k_g[AB_2] \\ \frac{k_i}{k_g} &= \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} \end{aligned}$$

Verilen bir sıcaklıkta  $k_i$  ve  $k_g$  sabit olduğundan, oranları da sabit olup bu oran denge sabiti  $K_d$ ’ye eşittir:

$$\frac{k_i}{k_g} = K_d = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Buna göre, bu oranı oluşturan niceliklerin kendileri de verilen sıcaklıkta sabit olduğundan,  $K_d$  değeri denge derişimlerine bakılmaksızın her zaman  $k_i/k_g$ ’ye eşittir. Hız sabitleri sıcaklığa bağı olduğundan [bak. Eşitlik (13.11)] denge sabiti de sıcaklığa bağıdır.

Şimdi ise aynı tepkimenin birden fazla basit basamağı içeren bir mekanizma ile gerçekleştiğini farz edelim. Örneğin bu tepkime aşağıda olduğu gibi iki basamaklı bir mekanizma ile gerçekleşsin:



Bu örnek , Kesim 14.2’de tartışılan çoklu dengelere bir örnektir. Denge sabitleri için aşağıdaki ifadeler yazılır:

$$K' = \frac{k_i'}{k_g'} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \quad (14.10)$$

$$K'' = \frac{k_i''}{k_g''} = \frac{[AB_2]}{[A][B_2]} \quad (14.11)$$

Tepkime mekanizmasını gözden geçirmek için Kesim 13.5’e bakınız.



Eşitlik 14.10 ile Eşitlik 14.11 çarpılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Net tepkime için aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

$K'$  ve  $K''$  sabit olduğundan,  $K_d$ 'de sabittir. Tepkime genelleştirilirse:



Bu tepkimenin tek basamak ve çok basamaklı mekanizma üzerinden yürütmesinden bağımsız olarak, denge sabiti ifadesi Eşitlik 14.2'de verilen kütle etkisi yasasına göre şöyle yazılabilir:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

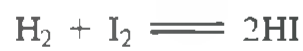
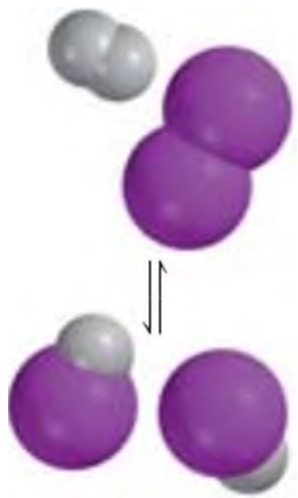
Özet olarak, kimyasal kinetik açısından bir kimyasal tepkimenin denge sabiti, ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hız sabitleri oranı cinsinden yazılabilir. Bu analiz, denge sabitinin neden bir sabit olduğunu ve değerinin neden sıcaklıkla değiştiğini açıklamaktadır.

### Kavramların Değerlendirilmesi

$A \rightleftharpoons B + C$  tepkimesi için  $80^\circ\text{C}$ 'deki  $K_d$  denge sabiti  $4,8 \times 10^{-2}$  dir. Bu tepkime için ileri yöndeki hız sabiti  $3,2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  ise, geri yöndeki hız sabitini hesaplayınız.

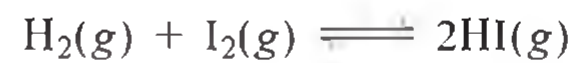
## 14.4 Denge Sabiti Bize Neyi İfade Eder?

Belirli bir tepkime için, bilinen denge derişimleri kullanılarak denge sabitinin hesaplanabileceğini gördük. Denge sabitinin değeri bilindikten sonra, Eşitlik 14.2 kullanılarak bilinmeyen denge derişimleri hesaplanabilir. Bunu yaparken sıcaklık değişmediği sürece, denge sabitinin sabit olduğunu akılda tutmak gerekir. Genel olarak, denge sabitinin büyüklüğü tepkimenin dengeye ulaşmak için hangi yönde ilerleyeceği hakkında fikir verir. Ayrıca denge sabiti ifadesi, tepkimede dengeye ulaşıldıktan sonra denge derişimlerinin hesaplanmasını da mümkün kılar. Denge sabitinin bu amaçlarla kullanımı bu kesimde açıklanacaktır.



### Tepkime Yönünün Belirlenmesi

Moleküler hidrojen ve moleküler iyottan hidrojen, iyodürün gaz fazında oluşumu tepkimesinin  $430^\circ\text{C}$ 'de  $K_d$  denge sabiti 54,3'dür.



Belirli bir deneyde 1,00 L'lik bir kaba,  $430^\circ\text{C}$ 'de 0,243 mol  $\text{H}_2$ , 0,146 mol  $\text{I}_2$  ve 1,98 mol HI dolduruluyor. Net tepkime ürünler mi, yoksa tepkenler mi yönünde olacaktı?



**Şekil 14.5** Tersinir bir tepkimenin dengeye ulaşma yönü,  $Q_d$  ve  $K_d$ 'nin bağıl büyüklüklerine bağlıdır.  $K_d$  verilen bir sıcaklık için sabit olmasına rağmen,  $Q_d$ 'nin değeri tepkenler ve ürünlerin miktanna bağlı olarak değişir.

Denge sabiti ifadesinde başlangıç derişimlerini yerine yazalım.

$$\frac{[\text{HI}]_0^2}{[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0} = \frac{(1,98)^2}{(0,243)(0,146)} = 111$$

Burada 0 alt indisi başlangıç derişimini (dengeye ulaşılmadan önceki) gösterir.  $[\text{HI}]_0^2/[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0$  oranı  $K_d$ 'den büyük olduğundan, sistem dengede değildir.

Yukarıdaki HI oluşum tepkimesinde olduğu gibi, dengeye ulaşmamış tepkimeler için denge sabiti yerine başlangıç derişimleri denge sabiti ifadesinde yazılarak **tep-kime oranı ( $Q_d$ )** elde edilir. Dengeye ulaşmak için net tepkimenin hangi yöne ilerleyeceğini belirleyebilmek için  $Q_d$  ve  $K_d$  değerleri birbiriyle kıyaslanır. Olası üç durum aşağıda verilmiştir:

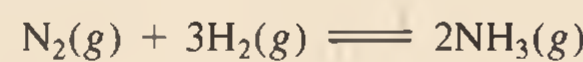
- $Q_d < K_d$  Ürünlerin başlangıç derişimlerinin tepkenlere oranı çok küçüktür. Dengeye ulaşmak için tepkenler ürünlere dönüşmelidir. Sistem dengeye ulaşmak için soldan sağa doğru ilerler (tepkenler harcanır, ürünler oluşur).
- $Q_d = K_d$  Başlangıç derişimleri denge derişimleridir. Sistem dengededir.
- $Q_d > K_d$  Ürünlerin başlangıç derişimlerinin tepkenlere oranı çok büyüktür. Dengeye ulaşmak için, ürünler tepkenlere dönüşmelidir. Sistem dengeye ulaşmak için sağdan sola doğru ilerler (ürünler harcanır tepkenler oluşur).

Şekil 14.5,  $K_d$  ile  $Q_d$ 'nin bir kıyaslamasını göstermektedir.

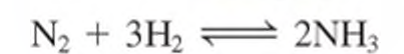
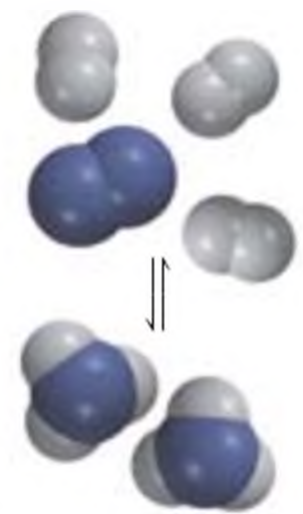
Örnek 14.8'de, dengeye ulaşmak için net tepkimenin yönünün belirlenmesinde,  $Q_d$  değerinin nasıl yardımcı olduğu anlatılmaktadır.

### Örnek 14.8

Bir tepkimenin başlangıcında 3.5 L'lık bir kaba 375°C'de 0.249 mol  $\text{N}_2$ ,  $3,21 \times 10^{-2}$  mol  $\text{H}_2$  ve  $6,42 \times 10^{-4}$  mol  $\text{NH}_3$  konuluyor. Bu sıcaklıktaki  $K_d$  denge sabitinin değeri 1.2 ise, sistemin dengede olup olmadığına karar veriniz. Dengede değil ise, net tepkimenin hangi yönde ilerleyeceğini belirleyiniz.



(Devamı)



Dengedeki derişim haricinde değerler kullanılarak  $Q$  aynen  $K$  gibi hesaplanır, unut mayınız.

**İzlenecek Yol** Bilinen hacimdeki(litre) bir kapta, gazların başlangıç miktarları(mol) verildiğine göre, bunların molar derişimleri ve tepkime oranı  $Q_d$  hesaplanabilir.  $Q_d$  ile  $K_d$ 'nin büyüklüklerinin kıyaslanması sistemin dengede olup olmadığı ve değil ise net tepkimenin hangi yöne doğru ilerleyeceği hakkında bilgi verir.

**Çözüm** Tepkimeye giren türlerin başlangıç derişimleri aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$[N_2]_0 = \frac{0,249 \text{ mol}}{3,50 \text{ L}} = 0,0711 \text{ M}$$

$$[H_2]_0 = \frac{3,21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3,50 \text{ L}} = 9,17 \times 10^{-3} \text{ M}$$

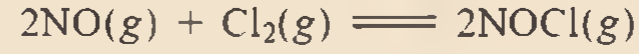
$$[NH_3]_0 = \frac{6,42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3,50 \text{ L}} = 1,83 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Daha sonra  $Q_d$  için şöyle yazabiliriz:

$$Q_d = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1,83 \times 10^{-4})^2}{(0,0711)(9,17 \times 10^{-3})^3} = 0,611$$

$Q_d(0,611) < K_d(1,2)$  olduğundan, sistem dengede değildir. Net tepkime  $NH_3$  derişimini artıracak.  $N_2$  ve  $H_2$  derişimlerini azaltacak yönde ilerleyecektir. Bu durum net tepkimenin dengeye ulaşmaya kadar soldan sağa doğru ilerleyeceğini gösterir.

**Alıştırma** Sarımsı-portakal rengi nitrozil klorürün nitrik oksit ve moleküler klordan oluşumu tepkimesi için



$35^\circ C$ 'de  $K_d$  denge sabiti  $6,5 \times 10^4$  tür. Bir deneyde,  $2,0 \times 10^{-2}$  mol NO,  $8,3 \times 10^{-3}$  mol  $Cl_2$  ve 6,8 mol NOCl 2.0 L cam balonda karıştırılıyor. Sistem dengeye ulaşmak için hangi yönde ilerler?

Benzer problemler: 14.39, 14.40.

### Kavramların Değerlendirilmesi

$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$  tepkimesi için belirli bir sıcaklıkta  $K_d$  denge sabitinin değeri 3'tür. Aşağıdaki çizimlerden hangisi dengedeki tepkime durumunu gösterir? Dengede olmayan karışımların dengeye ulaşması için net tepkime hangi yönde ilerler?



(a)



(b)



(c)



## Denge Derişimlerinin Hesaplanması

Belirli bir tepkimenin denge sabiti bilindiğinde başlangıç derişimlerinden faydalana-  
rak denge karışımındaki derişimler hesaplanabilir. Genellikle, tepkenlerin başlangıç  
derişimleri verilir. Polar olmayan bir hidrokarbon çözücündeki, *cis*-stilben ve *trans*-  
stilben gibi iki organik bileşikten oluşan aşağıdaki sistemi düşünelim (Şekil 14.6):



200°C’de bu sistemin denge sabiti( $K_d$ ) değeri 24,0’dür. Tepkimenin başlangıcında  
sadece 0,850 mol/L stilben bulunsun. Dengedeki *cis*-stilben ve *trans*-stilben derişim-  
leri nasıl hesaplanır? Tepkime stokiyometrisinden görüleceği gibi harcanan *cis*-  
stilben’in her bir molüne karşılık 1 mol *trans*-stilben oluşur. *Trans*-stilben’in denge  
derişimini  $x$  olarak (mol/L) aldığımızda, *cis*-stilben’in dengedeki derişimi  $(0,850 - x)$   
mol/L olur. Derişimlerdeki değişimleri aşağıdaki şekilde özetlemek daha öğreticidir:

	<i>cis</i> -stilben	$\rightleftharpoons$	<i>trans</i> -stilben
Başlangıç ( $M$ ):	0,850		0
Değişim ( $M$ ):	$-x$		$+x$
Denge ( $M$ ):	$(0,850 - x)$		$x$

Dengede (+) işaret derişimde artmaya, (-) işaret ise azalmaya karşılık gelir.  
Ardından aşağıdaki şekilde denge sabiti ifadesi oluşturulur:

$$K_c = \frac{[\text{trans-stilben}]}{[\text{cis-stilben}]}$$

$$24,0 = \frac{x}{0,850 - x}$$

$$x = 0,816 M$$

$x$  değerini bulduktan sonra yukarıda yerlerine yazılarak, *cis*-stilben ve *trans*-stilben  
için denge derişimleri hesaplanır:

$$[\text{cis-stilben}] = (0,850 - 0,816) M = 0,034 M$$

$$[\text{trans-stilben}] = 0,816 M$$

Sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için denge derişimleri kullanılarak  $K_d$  hesap-  
lanabilir.

Denge sabiti problemlerinin çözümü aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

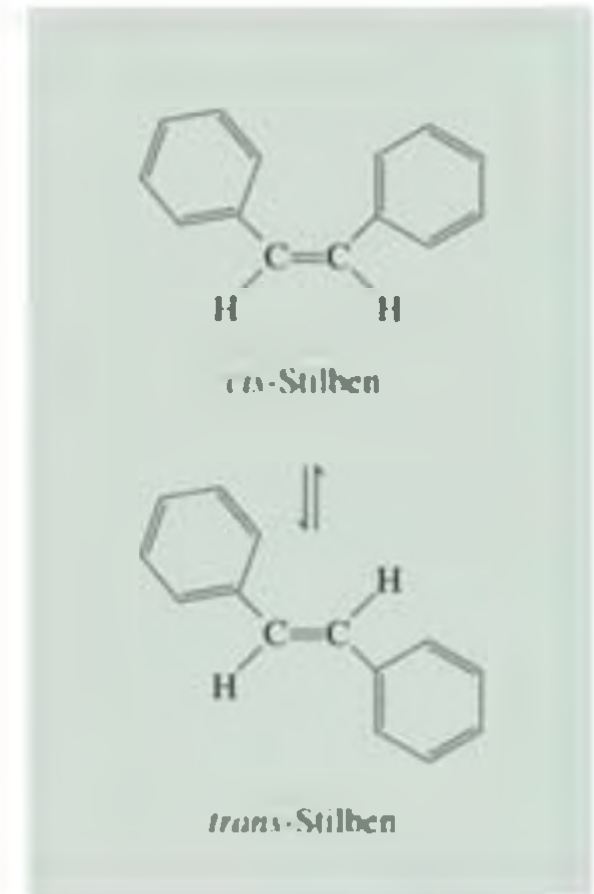
1. Bütün türlerin denge derişimleri başlangıç derişimlerine ve tek bilinmeyen olan  $x$  ile verilir.  $x$  derişimdeki değişimi gösterir.
2. Denge sabiti ifadesi denge derişimlerine göre yazılır. Denge sabitinin değeri bili-  
nirse,  $x$  değeri de hesaplanabilir.
3.  $x$  değerini hesapladıktan sonra, dengedeki bütün türlerin derişimleri hesaplanabi-  
lir. Örnekl 14.9 ve 14.10’da bu üç basamağın uygulanışı anlatılmaktadır.

### Örnek 14.9

0,500 mol  $H_2$  ve 0,500 mol  $I_2$  karışımı 430°C’de 1 L’lik çelik bir kabın içine konuluyor.  
Tepkimenin bu sıcaklıktaki denge sabiti  $K_d = 54,3$  olduğuna göre  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$   
tepkimesi için dengedeki  $H_2$ ,  $I_2$  ve  $HI$  derişimlerini hesaplayınız.

(Devamı)

Bu yöntemle denge derişimlerinin  
bulunması, bazen Başlangıç, Değişim ve  
Denge sözcüklerinin baş harfleri alınarak  
BDD yöntemi olarak da isimlendirilir.



**Şekil 14.6** *cis*-stilben ve *trans*-  
stilben arasındaki denge. Her iki  
molekülün de aynı molekül  
formülüne ( $C_{14}H_{12}$ ) ve aynı tür  
bağlara sahip olduğuna dikkat  
ediniz. Ancak *cis*-stilbende  
benzen halkaları  $C=C$  ikili bağının  
aynı tarafında,  $H$ -atomları ise  
diğer aynı tarafında yer alırlar.  
*Trans*-stilbende, benzen halkaları  
 $C=C$  ikili bağına çapraz,  
 $H$ -atomları da bir diğer yönde  
çapraz yer alırlar. Bu bileşikler  
farklı erime noktalarına ve dipol  
momentlere sahiptir.

**İzlenecek Yol** Hacmi (L) bilinen bir kabın içindeki miktarlar mol cinsinden verildiğine göre, gazların başlangıç derişimleri hesaplanabilir. Başlangıçta hiç HI bulunmadığından sistem dengede değildir. Bu nedenle bir miktar  $H_2$  ile eşit miktarda  $I_2$  (neden eşit verildi?) tepkimeye girerek denge kuruluncaya kadar HI oluşturacaklardır.

**Çözüm** Denge derişimleri yukarıda anlatılan yöntem takip edilerek bulunabilir.

**Adım 1.** Tepkime stokiometrisine göre 1 mol  $H_2$ , 1 mol  $I_2$  ile tepkimeye girerek 2 mol HI oluşturur. Denge de  $H_2$  ve  $I_2$ 'den azalan miktarlar  $x$  (mol/L) ile gösterilirse, HI derişimini  $2x$  olmalıdır. Derişimlerdeki değışiklikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

	$H_2$	+	$I_2$	$\rightleftharpoons$	$2HI$
Başlangıç (M):	0,500		0,500		0,000
Değişim (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Denge (M):	$(0,500 - x)$		$(0,500 - x)$		$2x$

**Adım 2:** Denge sabiti aşağıdaki şekilde yazılır:

$$K_d = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Değerler yerlerine konulduğunda aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$54,3 = \frac{(2x)^2}{(0,500 - x)(0,500 - x)}$$

Her iki tarafın karekökü alınarak  $x$  hesaplanır:

$$7,37 = \frac{2x}{0,500 - x}$$

$$x = 0,393 \text{ M}$$

**Adım 3:** Denge derişimleri şöyle bulunur:

$$[H_2] = (0,500 - 0,393) \text{ M} = 0,107 \text{ M}$$

$$[I_2] = (0,500 - 0,393) \text{ M} = 0,107 \text{ M}$$

$$[HI] = 2 \times 0,393 \text{ M} = 0,786 \text{ M}$$

**Benzer problem:** 14.48.

**Kontrol** Denge derişimleri kullanılarak  $K_d$  hesaplanıp cevabın doğruluğu kontrol edilebilir. Belirli bir sıcaklık için  $K_d$  değerinin sabit olduğunu hatırlayınız.

**Alıştırma** Örnek 14.9'daki tepkimeyi dikkate alarak ve 0,040 M HI başlangıç derişiminden başlayarak HI,  $H_2$  ve  $I_2$  için denge derişimlerini hesaplayınız.

### Örnek 14.10

Örnek 14.9'da verilen aynı sıcaklıktaki aynı tepkime için,  $H_2$ ,  $I_2$  ve HI başlangıç derişimlerini sırasıyla 0,00623 M, 0,00414 M ve 0,0224 M alarak, dengeye ulaşan sistemdeki bu türlerin dengedeki derişimlerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Başlangıç derişimleri ile tepkime oranını ( $Q_d$ ) hesaplayarak, tepkimenin verilen koşullarda dengede olup olmadığı, değilse dengeye ulaşmak için hangi yöne doğru ilerleyeceğine karar verilir.  $Q_d$  ile  $K_d$ 'nin kıyaslanmasıyla, sistem dengeye ulaşırken tepkenlerin ( $H_2$  ve  $I_2$ ) derişiminde mi yoksa ürünün (HI) derişiminde mi bir azalmanın olacağına karar verilebilir.

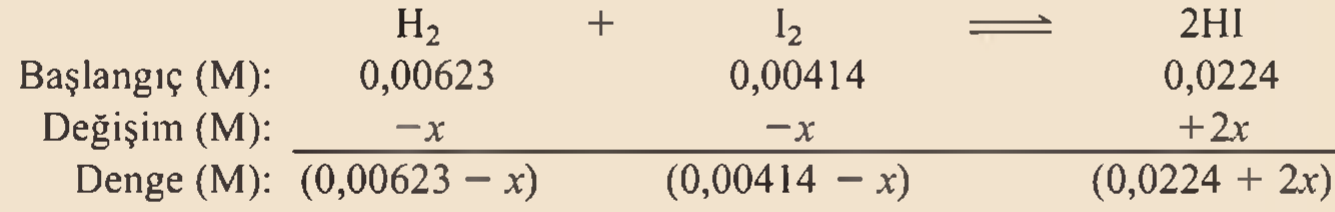
(Devamı)

**Çözüm** Önce  $Q_d$  hesaplanır:

$$Q_d = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0,0224)^2}{(0,00623)(0,00414)} = 19,5$$

$Q_d$  değeri (19,5) <  $K_d$  değeri (54,3) olduğundan, dengeye ulaşmak için tepkime soldan sağa doğru ilerlemeli ve  $H_2$  ve  $I_2$  derişimlerinde azalma, HI derişiminde ise artma olacaktır (bak. Şekil 14.4).

*Adım 1:* Dengedeki  $H_2$  ve  $I_2$  derişimlerindeki azalma  $x$  olursa (mol/L), tepkime stokiometrisine göre, HI derişimindeki artma da  $2x$  olur. Daha sonra şöyle yazılır:



*Adım 2:* Denge sabiti ifadesi yazılır:

$$K_d = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Değerler yerlerine konulur:

$$54,3 = \frac{(0,0224 + 2x)^2}{(0,00623 - x)(0,00414 - x)}$$

$H_2$  ve  $I_2$ 'nin başlangıç derişimleri eşit olmadığından, üstteki örnekte olduğu gibi karekök alınarak bu ifade çözülemez. Bunun yerine önce çarpma işlemi yapılır,

$$54,3(2,58 \times 10^{-5} - 0,0104x + x^2) = 5,02 \times 10^{-4} + 0,0896x + 4x^2$$

daha sonra Eşitlik düzenlenir:

$$50,3x^2 - 0,654x + 8,98 \times 10^{-4} = 0$$

Bu eşitlik, ikinci dereceden bir eşitliktir ve  $ax^2 + bx + c = 0$  çözümünü Ek 4'de verildiği şekilde yapılır:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Burada  $a = 50,3$ ,  $b = -0,654$  ve  $c = 8,98 \times 10^{-4}$  alınarak  $x$  için iki sonuç bulunur.

$$x = \frac{0,654 \pm \sqrt{(-0,654)^2 - 4(50,3)(8,98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50,3}$$

$$x = 0,0114 \text{ M} \quad \text{veya} \quad x = 0,00156 \text{ M}$$

Bulunan ilk  $x$  değeri  $H_2$  ve  $I_2$  başlangıç derişimlerinden fazla olduğundan fiziksel olarak mümkün değildir. Bu nedenle ikinci  $x$  değeri ( $x = 0,00156 \text{ M}$ ) doğru cevabı verir. Dikkat edilirse, ikinci dereceden denklem çözümlerinde bulunan değerlerden bir tanesi her zaman için fiziksel olarak anlamsız olacağından doğru cevabı bulmak kolaydır.

(Devamı)



*Adım 3:* Sonuç olarak, denge derişimleri aşağıdaki şekilde hesaplanır.

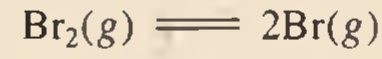
$$[H_2] = (0,00623 - 0,00156) M = 0,00467 M$$

$$[I_2] = (0,00414 - 0,00156) M = 0,00258 M$$

$$[HI] = (0,0224 + 2 \times 0,00156) M = 0,0255 M$$

**Kontrol** Denge derişimleri kullanılarak  $K_d$  değeri hesaplanıp yanıtın doğruluğu kontrol edilebilir.  $K_d$  değerinin belirli bir tepkime için belirli bir sıcaklıkta sabit olduğunu unutmayınız.

**Alıştırma** 1280°C’de



tepkimesi için  $K_d$  denge sabitinin değeri  $1,1 \times 10^{-3}$  dir. Başlangıç derişimleri  $[Br_2] = 6,3 \times 10^{-2} M$  ve  $[Br] = 1,2 \times 10^{-2} M$  alındığında, dengedeki türlerin derişimlerini hesaplayınız.

Berzer problem: 14.90.

Örnek 14.9 ve 14.10’dan anlaşıldığı gibi denge sabiti ve başlangıç derişimleri bilindiğinde bir tepkimedeki tepkimeye giren türlerin tamamının denge derişimleri hesaplanabilir. Bu bilgi bir tepkimede verim hesaplanacak ise önemlidir. Örneğin, eğer Örnek 14.9’da  $H_2$  ve  $I_2$  tepkimesinden  $HI$  oluşumu tamamlansaydı, oluşacak  $HI$ ’nın mol sayısı  $2 \times 0,500$  mol yani 1,00 mol olacaktı. Ancak, tepkime bir denge tepkimesidir ve oluşacak  $HI$ ’nın gerçek miktarı  $2 \times 0,393$  mol = 0,786 mol’den fazla olamayacaktır. Bu da %78,6 verime karşılık gelir.

## 14.5 Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler

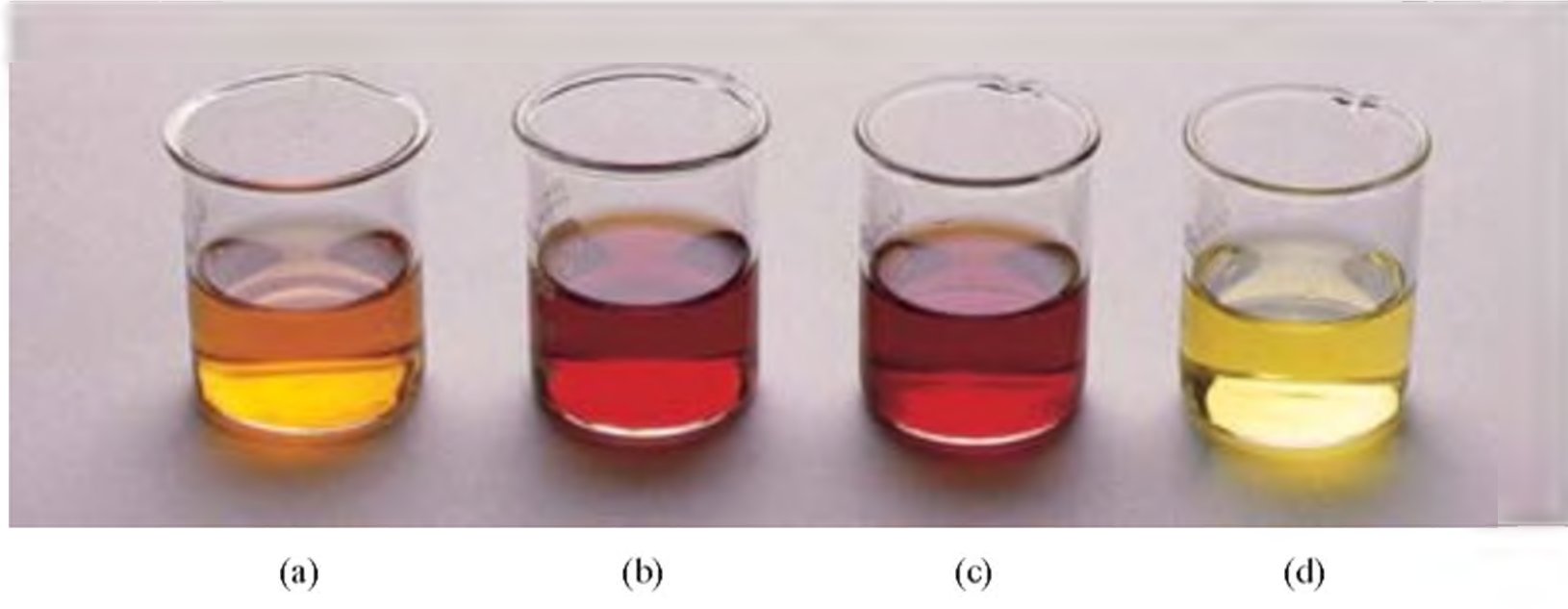
Kimyasal denge, ileri ve geri yöndeki tepkimeler arasındaki dengeyi gösterir. Pek çok durumda bu denge oldukça duyarlıdır. Deney koşullarındaki değişiklikler dengeyi bozabilir ve dengenin yönünün istenilen türünden daha fazla veya daha az oluşacak yönde değişmesine sebep olabilir. Örneğin denge konumu sağa kayar denildiğinde, net tepkimenin soldan sağa doğru ilerleyeceği anlaşılır. Deneysel olarak kontrol edilebilen değişkenler derişim, basınç, hacim ve sıcaklıktır. Bu bölümde bu faktörlerden her birinin dengedeki bir tepkime sistemini nasıl etkileyeceği tartışılacaktır. Ayrıca katalizörün dengedeki etkisi üzerinde de durulacaktır.

### Le Châtelier İlkesi

Dengedeki bir sistemin derişim, basınç, hacim veya sıcaklığında bir değişim olduğunda hangi yöne ilerleyeceğini belirlemekte yararlanılan bir kural vardır. Bu kural **Le Chatelier ilkesi** olarak bilinir. Bu ilkeye göre, *dengedeki bir sisteme dışarıdan bir etki yapılırsa, sistem bu etkiyi kısmen bertaraf edecek şekilde hareket eder ve yeni bir denge konumuna erişir*. Buradaki “etki” kelimesi, sistemin dengeden uzaklaşmasına yol açacak olan derişim, basınç, hacim veya sıcaklıktaki değişimdir. Le Chatelier ilkesi bu değişimlerin etkilerini değerlendirmede kullanılır.

Animasyon  
Le Châtelier's İlkesi

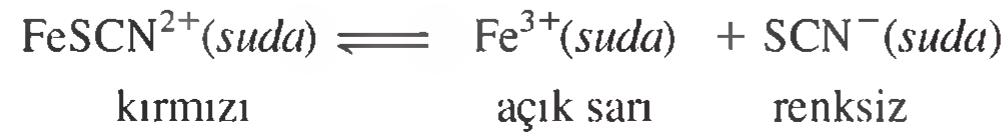
<sup>1</sup>Henri Louis Le Chatelier (1850-1936) yılları arasında yaşamış Fransız kimyacı. Le Chatelier metalürji, çimento, cam, yakıtlar ve palyayılar üzerine çalışmakla kalmayıp, yeteneklerini endüstriyel yönetim alanında da göstermiştir.



**Şekil 14.7** Dengenin yönüne derişim değişiminin etkisi. (a)  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  sulu çözeltisi. Çözelti kırmızı  $\text{FeSCN}^{2+}$  ve sarı  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının renginden dolayı bu renktedir. (b) (a)'daki çözeltiye bir miktar  $\text{NaSCN}$  eklendiğinde denge sola kayar. (c) (a)daki çözeltiye bir miktar  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  eklendiğinde denge sola kayar. (d) (a)'daki çözeltiye bir miktar  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  eklendiğinde denge sağa kayar. Burada oluşan sarı rengin nedeni  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$  iyonlarıdır.

### Derişimdeki Değişimler

Demir(III) tiyosiyanat  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  suda kırmızı bir renk oluşturarak kolaylıkla çözünür. Kırmızı rengin nedeni hidratlaşmış  $\text{FeSCN}^{2+}$  iyonunun varlığıdır. Ayrışmamış  $\text{FeSCN}^{2+}$  ile  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{SCN}^-$  iyonları arasında bir denge vardır:



Bu çözeltiye bir miktar sodyum tiyosiyanat ( $\text{NaSCN}$ ) eklenirse ne olur? Bu durumda sisteme etki eden etken,  $\text{NaSCN}$ 'nin ayrışmasından gelen  $\text{SCN}^-$  iyonlarının derişimindeki artıştır. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için bir miktar  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları, sisteme ilave edilmiş olan  $\text{SCN}^-$  iyonları ile tepkimeye girer ve denge sola doğru kayar:



Sonuç olarak, çözeltinin kırmızı rengi daha da koyulaşır (Şekil 14.7). Benzer şekilde, ilk çözeltiye demir (III) nitrat  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$  ilave edilecek olursa, buradan gelecek olan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları dengeyi sola doğru kaydıracağından çözeltinin rengi bu durumda da daha koyulaşır.

şimdi ilk çözeltiye bir miktar okzalik asit ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) ilave ettiğimizi varsayalım. Oksalik asit suda iyonlaşır ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarıyla kuvvetli bir bağ yapan okzalat iyonu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  oluşturur. Kararlı sarı renkli  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$  oluşumu çözeltiden  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarını uzaklaştırır. Sonuç olarak, daha fazla  $\text{FeSCN}^{2+}$  iyonları ayrışır ve denge sağa doğru kayar:



$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$  oluşumu nedeniyle kırmızı çözeltinin rengi sarıya dönecektir.

Bu deney, bütün tepken ve ürünlerin dengede bir arada bulunduğunu gösterir. İkinci olarak, ürünlerin ( $\text{Fe}^{3+}$  veya  $\text{SCN}^-$ ) derişimindeki artma dengeyi sola doğru kaydırır. Ürünlerden  $\text{Fe}^{3+}$  derişimindeki azalma ise dengeyi sağa doğru kaydırır. Bu sonuçlar tıpkı Le Châtelier ilkesinin tahmin ettiği gibidir.

Örnek 14.11'de derişim değişikliğinin denge üzerine etkisi gösterilmiştir.

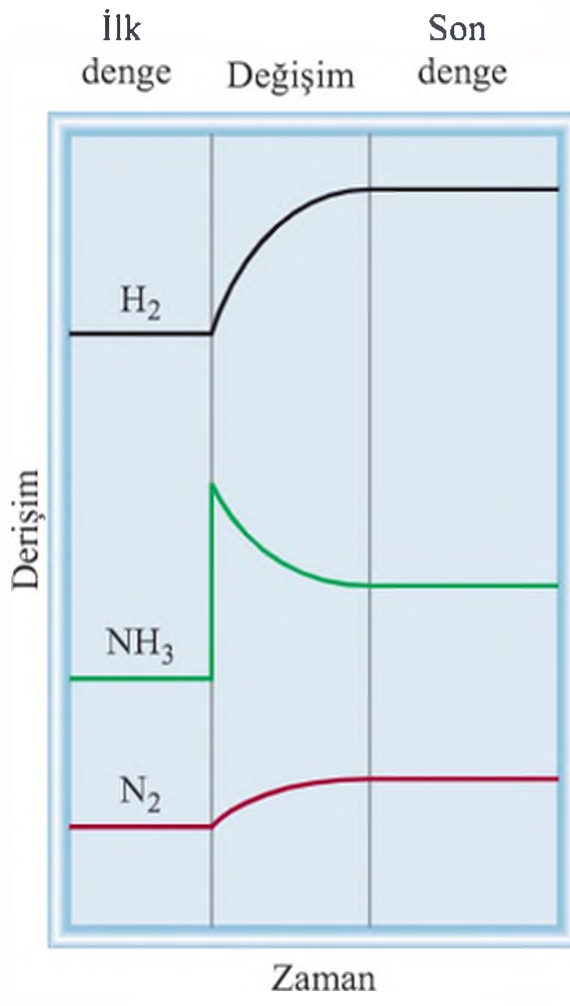
$\text{Na}^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonları renksiz izleyici iyonlardır.



Okzalik asit bazen kuvvet contalarında oluşan pas veya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ü uzaklaştırmak için kullanılır.

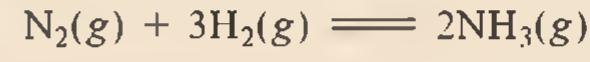
Le Châtelier ilkesi basitçe denge sisteminde gözlenen davranışı özetler; bu nedenle, dengedeki değişimin Le Chatelier ilkesi nedeniyle oluştuğunu söylemek yanlıştır.





**Şekil 14.8** Denge karışımına  $\text{NH}_3$  ilavesinden sonra  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{NH}_3$  derişimindeki değişim. Yeni denge kurulduğunda bütün derişimler değişir, fakat sıcaklık sabit ise  $K_d$  aynı kalır.

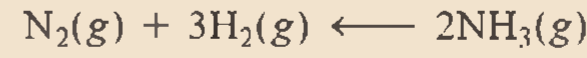
### Örnek 14.11



Yukarıdaki tepkimenin  $720^\circ\text{C}$ 'de  $K_d$  denge sabitinin değeri  $2,37 \times 10^{-3}$  dir. Bir deneydeki denge derişimleri  $[\text{N}_2] = 0,683 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2] = 8,80 \text{ M}$  ve  $[\text{NH}_3] = 1,05 \text{ M}$  olarak belirleniyor. Dengedeki bu karışıma bir miktar daha  $\text{NH}_3$  ilave edilerek, derişimi  $3,65 \text{ M}$ 'a çıkarıldığında (a) Le Chatelier ilkesini kullanarak, sistemin yeni bir dengeye ulaşmak için hangi yöne kayacağını tahmin ediniz. (b) Tahmininizi doğrulamak için tepkime oranını ( $Q_d$ ) hesaplayarak  $K_d$  değeri ile karşılaştırınız.

**İzlenecek Yol** (a) Sisteme etki eden etken nedir? Sistem bu etkiyi yok etmek için nasıl davranır? (b) Bir miktar daha  $\text{NH}_3$  ilave edildiğinde sistem artık dengede değildir. Bu noktada tepkime için  $Q_d$  nasıl hesaplanır?  $Q_d$  ile  $K_d$  büyüklüklerinin kıyaslanması net tepkimenin yönü hakkında nasıl bir bilgi verir?

**Çözüm** (a) Sistemin dengesini bozmak için etki eden etken  $\text{NH}_3$  eklenmesidir. Bu etkiyi yok etmek için bir miktar  $\text{NH}_3$  tepkimeye girerek yeni bir denge kuruluncaya kadar  $\text{N}_2$  ve  $\text{H}_2$  oluşturur. Bu nedenle net tepkime sağdan sola doğrudur:



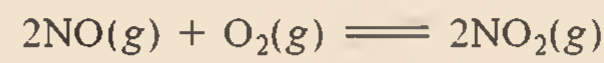
(b) Sisteme bir miktar  $\text{NH}_3$  ilave edildiğinde sistem artık dengede değildir. Tepkime oranı aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\begin{aligned} Q_d &= \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} \\ &= \frac{(3,65)^2}{(0,683)(8,80)^3} \\ &= 2,86 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$Q_d (2,86 \times 10^{-2}) > K_d (2,37 \times 10^{-3})$  olduğundan  $Q_d = K_d$  oluncaya kadar net tepkime sağdan sola doğru ilerler.

Şekil 14.8'de tepkimeye giren türlerin derişimindeki değişim nitel olarak gösterilmiştir.

### Alıştırma



Yukarıdaki tepkimenin  $430^\circ\text{C}$ 'deki denge sabiti  $K_p = 1,5 \times 10^5$  dir. Bir deneyde,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  ve  $\text{NO}_2$ 'nin başlangıç basınçları sırasıyla  $2,1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $1,1 \times 10^{-2} \text{ atm}$  ve  $0,14 \text{ atm}$ 'dir. Tepkimenin  $Q_p$  değerini hesaplayarak dengeye ulaşmak için net tepkimenin hangi yöne doğru ilerleyeceğini belirleyiniz.

### Hacim ve Basınç Değişimleri

Sıvı ve katılar sıkıştırılamadığından, yoğun fazda tepkimeye giren türlerin(sulu çözeltiler gibi) derişimi basınç değişiminden neredeyse etkilenmez. Bununla beraber, gazların derişimi basınç değişiminden oldukça fazla etkilenir. Eşitlik (5.8)'i tekrar ele alırsak:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \left(\frac{n}{V}\right)RT \end{aligned}$$



$P$  ve  $V$ 'nin birbiriyle ters orantılı olduğuna dikkat ediniz: Basınç arttıkça hacim ve hacim arttıkça basınç azalır. Ayrıca  $(n/V)$  terimi gazın mol/L cinsinden derişimini olup bu da basınç ile değişir.

Aşağıdaki denge sisteminin,



hareketli bir pistonla sahip bir silindir içerisinde olduğunu farz ediniz. Sabit sıcaklıkta pistonu aşağı iterek gazların üzerindeki basınç artırılırsa ne olur? Hacim azalacağından,  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  derişimleri  $(n/V)$  artar. Denge ifadesinde  $\text{NO}_2$  derişiminin karesi alındığından, basınçtaki artış eşitliğin payını paydadana daha fazla artırır. Bu durumda sistem artık dengede değildir. Tepkime oranı  $Q_d$  şöyle yazılır:

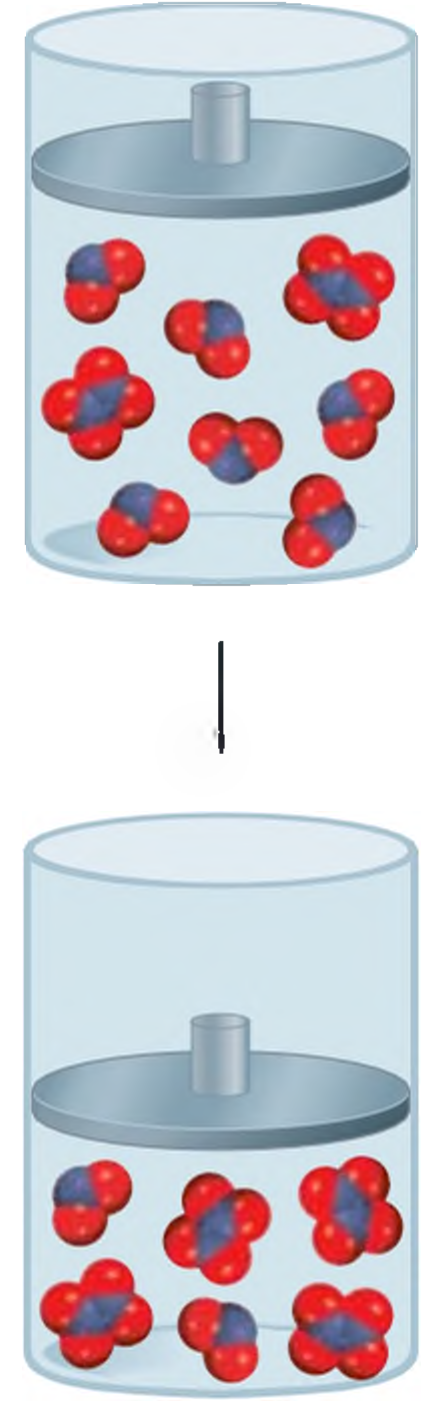
$$Q_d = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}$$

Buna göre,  $Q_d > K_d$  olur ve  $Q_d = K_d$  oluncaya kadar net tepkime sola doğru kayar (Şekil 14.9). Tersine, basınçtaki azalma (hacimde artış)  $Q_d < K_d$  sonucuna yol açar ve  $Q_d = K_d$  oluncaya kadar net tepkime sağa doğru kayar. (Bu sonuç Le Chatelier ilkesine de uygundur).

Genelleştirirsek, basınçtaki bir artış (hacimde azalma) net tepkimeyi toplam molü azaltarak daha az mol sayısına sahip gazların olduğu yöne doğru kaydırır (yukarıdaki örnekte ters yöne kaydırır). Basınçtaki azalma (hacimde artma), net tepkimeyi toplam molü artırarak daha fazla mol sayısına sahip gazların olduğu yöne doğru kaydırır (yukarıdaki örnekte, ileri yöne kaydırır). Gazların mol sayısının değişmediği denge tepkimelerinde ise, basınç (veya hacim) değişimini dengenin konumunu etkilemez.

Bir sistemin basıncını, hacmini değiştirmeden değiştirmek mümkündür.  $\text{NO}_2$ – $\text{N}_2\text{O}_4$  sisteminin sabit hacimli paslanmaz çelik bir kap içinde bulunduğunu varsayınız. Kapın içindeki basınç dengedeki sisteme helyum gibi bir soy gaz ilave edilerek artırılabilir. Sabit hacimde dengedeki karışıma helyum ilavesi toplam gaz basıncını artırır ve  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$ 'nin mol kesirlerini azaltır. Ancak, her bir gazın mol kesri ile toplam basıncın çarpımından oluşan kısmi basıncı değişmez. Böyle bir durumda, soy bir gazın varlığı dengeyi etkilemez.

Örnek 14.12'de denge konumuna hacim değişiminin etkisi gösterilmiştir.



**Şekil 14.9**  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$  dengesine üzerine basınç artışının etkisi.

### Örnek 14.12

Aşağıdaki denge sistemlerini göz önüne alınız:

- (a)  $2\text{PbS}(k) + 3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{PbO}(k) + 2\text{SO}_2(g)$
- (b)  $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$
- (c)  $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g)$

Her bir şık için, sabit sıcaklıkta basınç artışı (hacim azalması) sonucunda net tepkimenin yönünü tahmin ediniz.

**İzlenecek Yol** Basınçtaki değişim sadece gazların hacmini etkiler, sıkıştırılabilirlikleri az olduğundan katıları (ve sıvıları) pek etkilemez. Dengeyi bozmak için etki eden etken basınçtır. Le Chatelier ilkesine göre, sistem bu etkiyi bertaraf etmek için kendisini

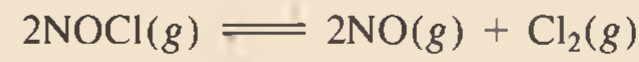
(Devamı)

yeniden düzenleyecektir. Diğer bir deyişle, sistem basınç artışı azaltacak yönde hareket edecektir ve bu durum ancak mol sayısının az olduğu tarafa dengenin kayması ile gerçekleşebilir. Basıncın, gazların mol sayısı ile doğru orantılı olduğunu hatırlayınız:  $PV = nRT$  olduğundan,  $P \propto n$ 'dir.

- Çözüm** (a) Sadece gaz moleküllerini dikkate alınız. Dengelenmiş eşitlikte, 3 mol gaz tepken ve 2 mol gaz ürün vardır. Bu nedenle, basınç artırıldığında net tepkime ürünler yönüne (sağa) kayacaktır.
- (b) Ürünlerin mol sayısı 2 ve tepkenlerin mol sayısı 1 olduğundan, net tepkime sola, tepkenler yönüne kayacaktır.
- (c) Tepkenlerin mol sayısı ürünlerin mol sayısına eşittir ve basınç değişiminin denge üzerine herhangi bir etkisi olmaz.

**Kontrol** Bütün durumlarda öngörülenler Châtelier's ilkesi ile uyumludur.

**Alıştırma** Nitrozil klorür, azot oksit ve moleküler klor içeren denge tepkimesini göz önüne alınız.

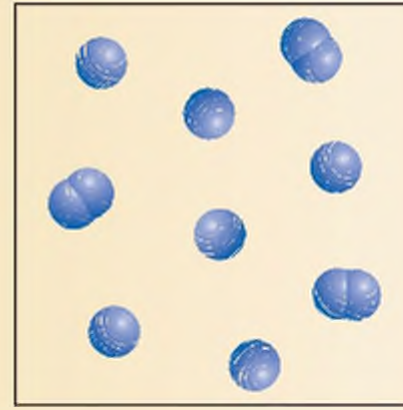


Sabit sıcaklıktaki sistemde, basınç azaltılmasının (hacim artışı) net tepkimenin yönünü ne tarafa değiştireceğini belirleyiniz.

Berzer problem: 14.56.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki diyagram dengedeki  $2A \rightleftharpoons A_2$  gazlarının tepkimesini göstermektedir. Sabit sıcaklıkta hacim artırılarak basınç azaltıldığında, yeni dengedeki A ve  $A_2$  derişimleri nasıl değişecektir?

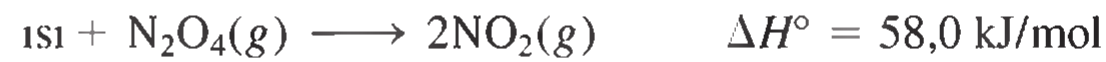


### Sıcaklık Değişimleri

Derişim, basınç veya hacimdeki bir değişim, tepken ve ürünlerin bağıl miktarlarını ve denge konumunu değiştirebilir, ancak denge sabitinin değerini değiştirmez. Sadece sıcaklıktaki bir değişim denge sabitini değiştirir. Bunun neden böyle olduğunu anlamak için aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alınız:



İleri yöndeki tepkime endotermiktir (ısı alan,  $\Delta H^\circ > 0$ ):



Buna göre, tersi yöndeki tepkime ise ekzotermiktir (ısı salan,  $\Delta H^\circ > 0$ ):



Belirli bir sıcaklıkta denge konumundaki bir sistemde net tepkime olmadığı için ısı etkisi sıfırdır. Isı bir kimyasal reaktif gibi düşünürse, bu durumda sıcaklıktaki bir artış ısıyı sis-



(a)



(b)

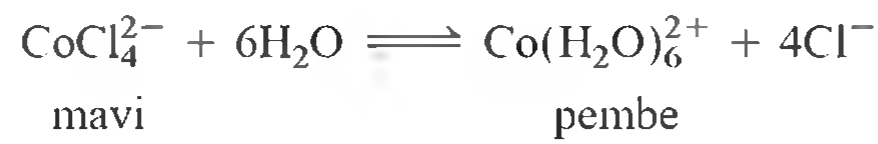
**Şekil 14.10** (a) Dengede  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  gazlarını içeren iki balon. (b) Balonlardan biri buzlu suya daldırılırsa  $\text{N}_2\text{O}_4$  renksiz gazının oluşumundan dolayı (soldaki) rengi açılır. Diğer balon sıcak suya daldırılırsa,  $\text{NO}_2$  artışı nedeniyle dolayı rengi koyulaşır.

teme “ilave eder” ve sıcaklıktaki düşüş ise ısıyı sistemden “uzaklaştırır”. Diğer parametrelerdeki değişikliklere benzer şekilde (derişim, basınç veya hacim), sistem ısı etkisini azaltacak yönde hareket eder. Bu nedenle sıcaklıktaki bir artış dengeyi endotermik yönde ilerlemesine (denge eşitliğinde soldan sağa doğru) ve dolayısıyla  $[N_2O_4]$  derişiminde azalmaya,  $[NO_2]$  derişiminde artmaya neden olur. Sıcaklıktaki bir azalma ise tepkimenin ekzotermik yönde ilerlemesine (denge eşitliğinde sağdan sola doğru) ve buna göre  $[NO_2]$  derişiminde azalmaya,  $[N_2O_4]$  derişiminde artmaya neden olur. Sonuç olarak,

$$K_d = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

ile verilen denge sabiti sistem ısıtıldığında artar, soğutulduğunda ise azalır (Şekil 14.10).

Bu başka örnek olarak aşağıdaki tepkime verilebilir:



$\text{CoCl}_4^{2-}$  oluşumu endotermiktir. Buna göre, bu deneyi içeren çözelti ısıtıldığında, denge sola doğru kayar ve çözelti maviye döner. Soğutulduğunda ise ekzotermik tepkime yönü yani  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  oluşumu tercih edilir, çözelti rengi pembeye döner (Şekil 14.11).

Özet olarak, ısı artışı *endotermik tepkimeyi*, ısı azalışı ise *ekzotermik tepkimeyi* daha ilerive doğru yürütür.

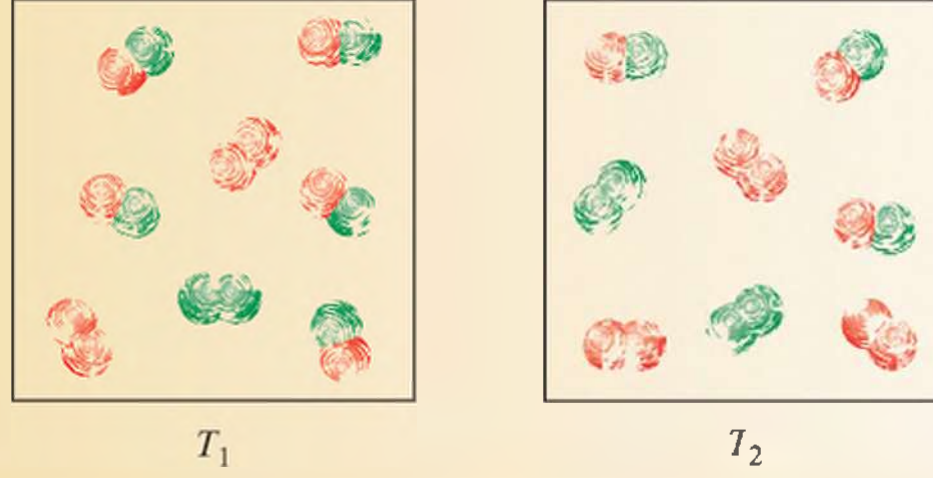


**Şekil 14.11** (Sol) Isıtma, mavi renkli  $\text{CoCl}_4^{2-}$  iyonunun oluşumunu artırır. (Sağ) Soğutma, pembe renkli  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  iyonunun oluşumunu artırır.



### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki diyagram iki farklı sıcaklıkta ( $T_2 > T_1$ ) dengede olan  $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons 2XY$  tepkimesini göstermektedir. Tepkime endotermik mi yoksa ekzotermik midir?



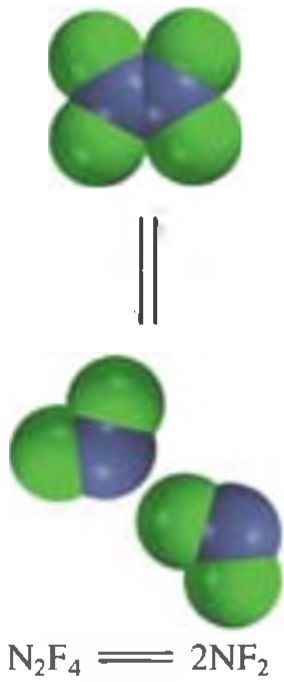
### Katalizör Etkisi

Katalizörün tepkimeyi daha düşük aktifleşme enerjili bir yoldan ilerleterek tepkime hızını artırdığı bilinmektedir (Kesim 13.6). Bununla birlikte, Şekil 13.23’de gösterildiği gibi, katalizör hem ileri yöndeki hem de geri yöndeki tepkimenin aktifleşme enerjisini aynı ölçüde azaltır. Bu nedenle, bir katalizörün varlığı denge sabitinin değerini değiştirmez. Yani, katalizör bir denge sisteminin konumunu değiştirmez. Henüz dengede olmayan bir tepkime karışımına katalizör ilavesi, sistemin daha kısa sürede dengeye ulaşmasına yol açar. Aynı denge karışımı katalizör olmadan da elde edilebilirdi, fakat bunun oluşması çok daha uzun zaman alırdı.

### Denge Yönünü Etkileyen Faktörlerin Özeti

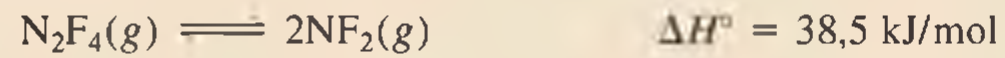
Dengedeki bir kimyasal tepkimeyi etkileyen dört değişik yolu inceledik. Ancak, bu dört etkenden denge sabiti değerini sadece sıcaklığın değiştirdiğini unutmamak oldukça önemlidir. Derişim, basınç ve hacimdeki değişimler tepkime karışımının denge derişimlerini değiştirebilir, ancak sıcaklık sabit olduğu müddetçe denge sabitinin değerini değiştiremez. Katalizör tepkime sürecini hızlandırır, fakat denge sabiti ve tepkimeye giren türlerin denge derişimlerini değiştiremez. Denge süreçleri üzerine değiştirilen koşulların etkileri iki süreç esas alınarak s. 653 ve 654’teki “Kimya İşbaşında” adlı okuma parçalarında tartışılmıştır.

Sıcaklık, derişim, basınç ve soy gaz ilavesinin dengedeki bir sistem üzerine etkileri Örnek 14.13’te incelenmiştir.



#### Örnek 14.13

Diazot tetraflorür ( $N_2F_4$ ) ve azot diflorür ( $NF_2$ ) arasında aşağıda verilen denge tepkimesini ele alınız:



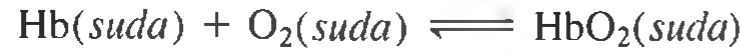
(a) Tepkime karışımı sabit hacimde ısıtıldığında, (b) sabit sıcaklık ve hacimde bir miktar  $N_2F_4$  gazı tepkime karışımından uzaklaştırıldığında, (c) sabit sıcaklıkta tepkime karışımının üzerindeki basınç azaltıldığında ve (d) tepkime karışımına bir katalizör ilave edildiğinde dengede olabilecek değişiklikleri belirleyiniz.

(Devamı)

## Yüksek İrtifalarda Yaşam ve Hemoglobin Üretimi

İnsan vücudunda, fizyolojik sağlığın gerçekleşebilmesi için sayısız kimyasal dengenin korunması gerekir. Çevre koşulları değiştiğinde, vücudun düzgün çalışabilmesi ve fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için değişen koşullara uyum sağlaması gerekir. Ani yükseklik değişikliklerinde vücudumuzun yaşadıkları buna bir örnek olarak verilebilir. Deniz seviyesindeki San Francisco'dan rakımı 2.3 km olan Mexico City'ye uçmak veya 3 km yükseklikteki bir dağa iki günde tırmanmak baş ağrısı, mide bulantısı, aşırı yorgunluk ve başka rahatsızlıklara yol açabilir. Bütün bu belirtiler hipoksi adı verilen, vücut dokularına yetersiz oksijen gelmesinin bir sonucudur. Ciddi durumlarda, hasta koma durumuna girebilir ve acil müdahale edilmezse ölebilir. Ancak, bir kişi haftalar veya aylar boyunca yüksek rakımlı yerlerde yaşarsa, atmosferdeki düşük oksijen miktarına vücudu alışır, yükseklik rahatsızlığından kurtulur. Böylece, vücut fonksiyonları da normal olarak çalışmaya devam eder.

Kanda oksijen taşıyan hemoglobin molekülü (Hb) ile oksijen arasındaki tepkime karmaşık bir tepkimedir. Ancak aşağıdaki gibi basitleştirilerek verilebilir:



Burada HbO<sub>2</sub> oksihemoglobin olup, dokulara oksijen taşıyan hemoglobin-oksijen kompleksidir. Denge sabiti şöyle yazılabilir:

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

Deniz seviyesindeki 0.2 atm kısmi basıncı ile karşılaştırıldığında, 3 km rakımda oksijenin kısmi basıncı sadece 0.14 atm civarındadır. Le Chatelier ilkesine göre, oksijen derişimindeki azalma, yukarıda verilen denge tepkimesinin yönünü sağdan sola doğru kaydırır. Bu değişim oksihemoglobin kaynağını

azaltır ve hipoksiye neden olur. Yeterli zaman verildiğinde, vücut daha fazla hemoglobin molekülü üreterek bu etkiyi bertaraf eder. Denge yavaş yavaş tekrar oksihemoglobin oluşumu yönüne kayar. Vücudun temel ihtiyacını yeteri derecede karşılayabilecek hemoglobin üretimini için iki ya da üç haftaya ihtiyaç vardır. Tam kapasiteye erişim bir kaç yılı bulabilir. Araştırmalara göre, yüksek irtifalarda uzun süreli yaşayanların kanlarında, deniz seviyesinde yaşayanlara kıyasla yüzde 50 daha fazla hemoglobin bulunur!



Dağcıların Everest Dağı gibi yüksek yerlere tırmanmadan önce buranın koşullarına haftalar veya aylar boyunca hazırlık yapmaları gerekir.

**İzlenecek Yol** (a) İleri yöndeki tepkimenin ısı değişimi (endotermik veya ekzotermik) için  $\Delta H^\circ$  işareti ne ifade eder? (b) Bir miktar N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> uzaklaştırılması tepkime oranını ( $Q_c$ ) azaltır mı yoksa artırır mı? (c) Basınç azalması sistemin hacmini nasıl değiştirir? (d) Katalizörün işlevi nedir? Dengede olmayan ve dengede olan bir sistemi nasıl etkiler?

(Devamı)



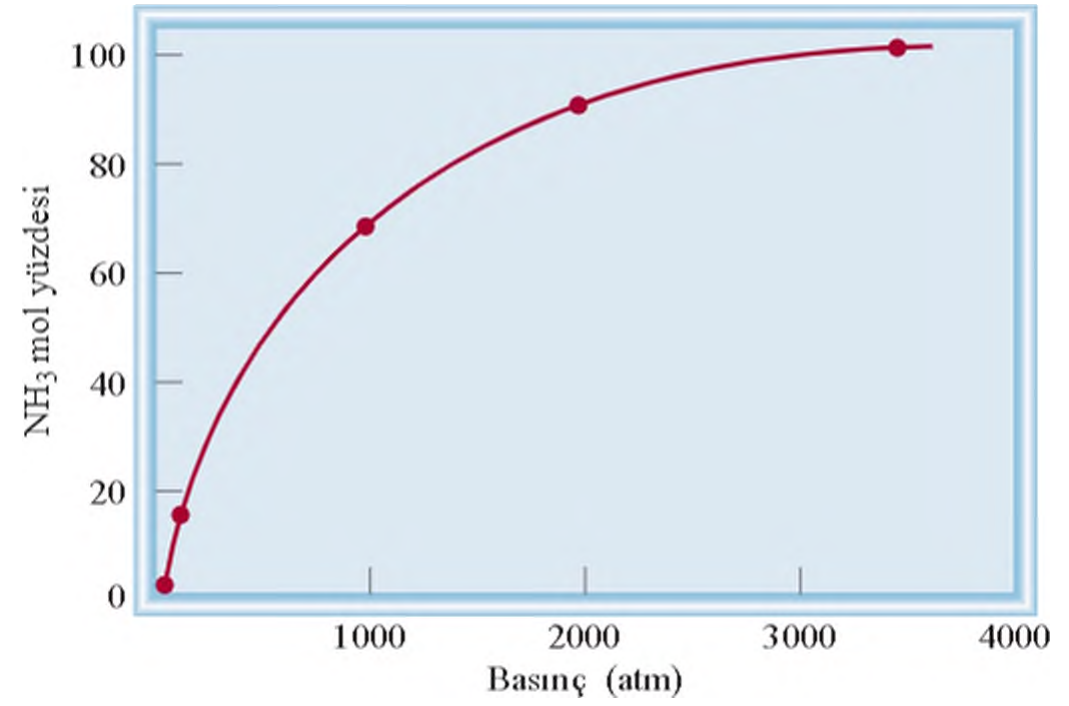
## Haber Süreci

**T**ıpkı amonyak sentezinde olduğu gibi, endüstriyel uygulamalarda kimyasal dengeyi etkileyen faktörlerin bilinmesinin büyük bir avantajı vardır. Haber süreciyle moleküler hidrojen ve moleküler azottan amonyak sentezinde, tepkimeyi hızlandırmak için heterojen katalizör kullanılır (bak. s.603). Amonyak sentezinde verimi artırabilmek için, denge tepkimesine uygulanabilecek etkenlerin olup olmadığına bakalım.

Varsayalım, yirminci yüzyılın başlarında, sanayide çalışan bir kimyagerden hidrojen ve azottan amonyak üretimini için uygun bir süreç önermesi istenilmiş olsun. Burada kimyagerin hedefi, bir taraftan üretimin maliyetini düşük tutmak diğer taraftan da tepkime verimini yükseltmektir. İlk yapılacak iş, amonyak üretimini sağlayan denge tepkimesini yakından incelemektir:



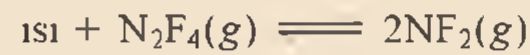
Hedefe ulaşmak için öne çıkan iki fikir olacaktır: İlki, 1 mol  $\text{N}_2$  ile 3 mol  $\text{H}_2$  tepkimeye girerek 2 mol  $\text{NH}_3$  oluşturduğundan, tepkimenin yüksek basınçlarda yürütülmesi yüksek verime yol açabilir. Gerçekte de durum böyle olup, yanda verilen grafikte görüldüğü gibi, tepkime ortamının basıncı arttıkça  $\text{NH}_3$  mol sayısı artar. İkincisi, ileri yöndeki tepkimenin ekzotermik olmasından dolayı sıcaklık artışının denge sabitini küçülteceği gerçeğidir. Bu nedenle, maksimum  $\text{NH}_3$  verimi için, tepkime



Gazların toplam basıncının artmasıyla  $\text{NH}_3$  mol yüzdesinin değişimi (425°C'de)

mümkün olan en düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmelidir. Sayfa 655'deki grafik, azaltılan sıcaklık ile amonyak veriminin arttığını göstermektedir. Düşük sıcaklıkta (220 K veya -53°C) gerçekleştirilen işlemler başka açılardan da tercih edilir.  $\text{NH}_3$ 'ün kaynama noktası -33,5°C olup, oluşur oluşmaz sıvı faza yoğunlaşır ve tepkime ortamından güvenli bir şekilde uzaklaştırılabilir. (bu sıcaklıkta  $\text{N}_2$  ve  $\text{H}_2$  her ikisi de gazdır).

**Çözüm** (a) Uygulanan etki sisteme verilen ısıdır.  $\text{N}_2\text{F}_4 \longrightarrow 2\text{NF}_2$  tepkimesinin endotermik ( $\Delta H^\circ > 0$ ) bir süreç olduğu ve çevreden ısı aldığına dikkat ediniz. Bu nedenle, ısı bir tepken olarak düşünülebilir:



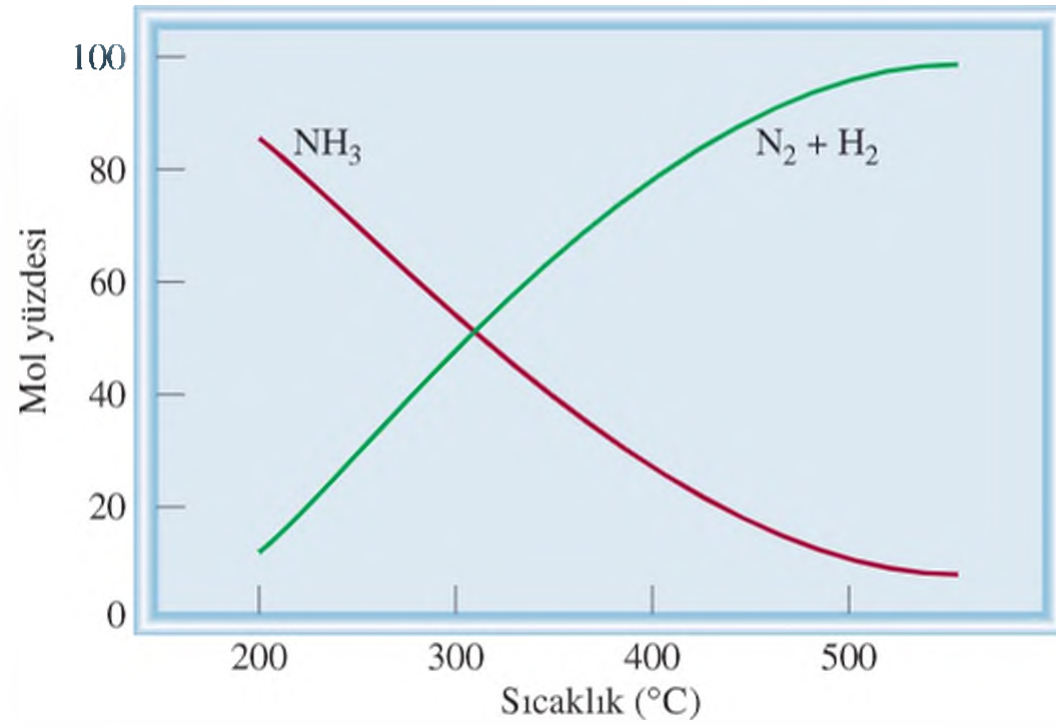
Sistem kendisine verilen ısınn bir kısmını uzaklaştırmak için bozunma tepkimesi yönünde (soldan sağa) ilerleyecektir. İlave edilen sıcaklık,  $\text{NF}_2$  derişimini artıp  $\text{N}_2\text{F}_4$  derişimini azaldığından denge sabiti de artacaktır.

$$K_d = \frac{[\text{NF}_2]^2}{[\text{N}_2\text{F}_4]}$$

Denge sabitinin sabit sıcaklıkta değişmediğini hatırlayınız. Sıcaklık değiştiğinde, denge sabiti de değişecektir.

(Devamı)

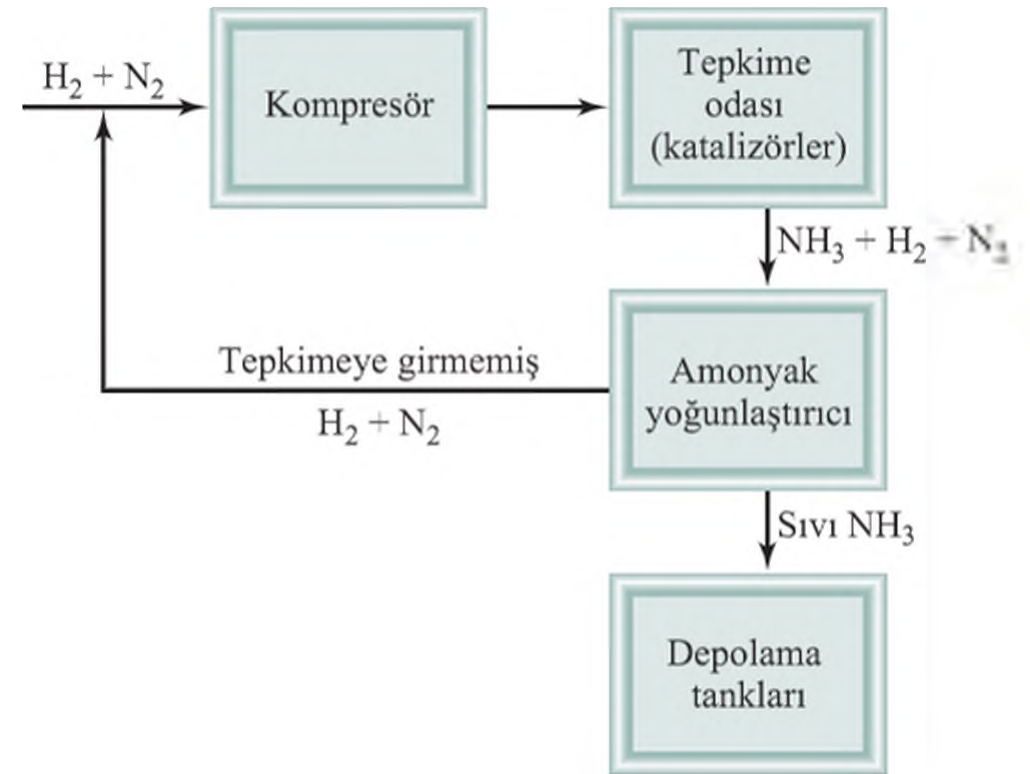




Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dengesindeki (belirli bir başlangıç karışımı için)  $H_2 + N_2$  ve  $NH_3$  bileşimi (mol yüzdesi).

Sonuçta, arzu edildiği gibi net tepkime soldan sağa doğru kaymaktadır.

Bunlar, sanayi kimyacının kağıt üzerindeki sonuçlarıdır. Bu önerileri birde fabrikadaki gerçek durumlar ile kıyaslayalım. Sanayi üretim sürecinde çalışma basınçları 500 ile 1000 atm arasında olup, sanayi kimyacısının yüksek basınç önerisi ile uyuşmaktadır. Ayrıca, endüstriyel süreçte  $NH_3$  hiçbir zaman denge değerine ulaşmaz. Çünkü sürekli olarak tepkime ortamından  $NH_3$  uzaklaştırılır. Bu tasarım kimyacının önerdiği gibi çok



Haber süreci ile amonyak sentezi akış diyagramı. Tepkimede üretilen ısı, tepkime ortamına giren gazları ısıtmakta kullanılır.

mantıklıdır. Tek çelişki bu üretim sürecinin sanayide yaklaşık  $500^{\circ}C$ 'de gerçekleştiriliyor olmasıdır. Yüksek sıcaklıktaki bu tepkimenin maliyeti fazla olup,  $NH_3$  verimini de düşürür. Ancak yine de artan sıcaklık ile birlikte  $NH_3$  üretim hızının artırılabilirdiği doğrulanmıştır. Ticari olarak, düşük verimde ve pahalı olmasına rağmen, yüksek hızda  $NH_3$  üretimi tercih edilir. Bu nedenle, büyük ölçekte amonyak üretimi için yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve katalizör kullanımının birlikte uygulanması en uygun seçimdir.

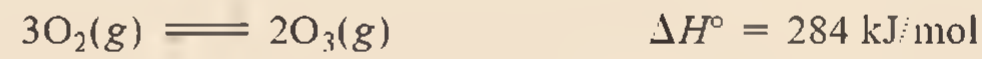
- (b) Burada uygulanan etki  $N_2F_4$  gazının uzaklaştırılmasıdır. Sistem uzaklaştırılan  $N_2F_4$ 'ün bir kısmını yeniden üretmek için dengenin yönünü kaydıracaktır. Bu nedenle, denge yeniden kurulana kadar sistem sağdan sola doğru kayar. Sonuçta bir miktar  $NF_2$  birleşerek  $N_2F_4$  oluşturur.

**Yorum** Bir miktar  $NF_2$  birleşerek  $N_2F_4$  oluşturduğundan,  $K_d$  değişmesi gerekir gibi görünse de, sıcaklık sabit kaldığından denge sabitinin değeri değişmez. Ancak, hatırlanacak olursa başlangıçta da bir miktar  $N_2F_4$  uzaklaştırılmıştı. Sistem bu uzaklaştırılmış olan  $N_2F_4$ 'ü yeniden üretmek için kendisini ayarlar, böylece toplamda  $N_2F_4$  miktarı azalmış olur. Gerçekte ise, zaman içinde denge yeniden kurulduğunda,  $NF_2$  ve  $N_2F_4$ 'ün her ikisinin de miktarları azalmış olacaktır. Denge sabiti ifadesine bakıldığında, değeri azalan payın değeri, azalan paydaya bölünürse aynı  $K_d$  değeri elde edilir.

(Devamı)

- (c) Dengeye etki eden etken basınç azalmasıdır (buna gaz hacminde artış eşlik eder). Sistem basıncı artırarak, uygulanan etkiyi ortadan kaldırma yönünde yeniden düzenlenecektir. Basıncın gazların mol sayıları ile doğru orantılı olduğunu hatırlayınız. Denkleştirilmiş eşitlikte  $N_2F_4$ 'den  $NF_2$  oluşumu gazların toplam mol sayılarını ve basıncı artıracaktır. Bu nedenle sistem soldan sağa doğru kayarak dengeyi yeniden kuracaktır. Sıcaklık sabit tutulduğundan, denge sabiti değişmeden kalacaktır.
- (d) Katalizörün görevi tepkimenin hızını artırmaktır. Dengeye olmayan bir sisteme katalizör ilave edildiğinde, sistem daha hızlı dengeye ulaşacaktır. Bu örnekte olduğu gibi sistem zaten dengede olduğundan, katalizör ilavesi  $NF_2$ ,  $N_2F_4$  ve denge sabitinin değerini değiştirmeyecektir.

**Alıştırma** Moleküler oksijen ve ozon arasındaki aşağıdaki dengeyi düşününüz:



- (a) Sistemin hacmi düşürülerek basıncı artırıldığında, (b) sisteme sabit hacimde  $O_2$  ilave edildiğinde, (c) sıcaklık düşürüldüğünde ve (d) katalizör ilave edildiğinde ne tür değişiklikler gözlenir?

## Anahtar Eşitlikler

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (14.2)$$

Kütle etkisi yasası. Denge sabitinin genel ifadesi.

$$K_p = K_d(0,0821T)^{\Delta n} \quad (14.5)$$

$K_p$  ve  $K_d$  arasındaki ilişki.

$$K_d = K'_d K''_d \quad (14.9)$$

Toplam tepkimenin denge sabiti, ayrı yarı tepkimelerin denge sabitlerinin çarpımı ile verilir.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Fazlar arasındaki dinamik denge, fiziksel denge olarak adlandırılır. Kimyasal denge tersinir bir süreç olup, ileri ve geri yöndeki tepkime hızları birbirine eşittir. tepkenler ve ürünlerin derişimleri zamanla değişmez.
2. Aşağıdaki gibi bir genel tepkime için:



tepken ve ürünlerin denge derişimleri (mol/L) arasındaki ilişki. Eşitlik (14.2)'de açıklanan denge sabiti ifadesi ile verilir.

3. Gazlar için  $K_p$  denge sabiti, tepken ve ürünlerin denge kısmi basınçları (atm) arasındaki ilişkiyi verir.
4. Bütün tepken ve ürünlerin aynı fazda olduğu bir kimyasal denge süreci homojendir. Tepkenler ve ürünlerin hepsi aynı fazda değilse, denge heterojendir. Bir tepkimedeki saf katılar, saf sıvılar ve çözücülerin derişimleri

sabit olup, tepkimenin denge sabiti ifadesinde yer almazlar.

5. Bir tepkime iki veya daha fazla tepkimenin toplamı olarak ifade edilebiliyorsa, toplam tepkime için denge sabiti her bir tepkimenin denge sabitlerinin çarpımı ile verilir.
6.  $K$  denge sabitinin değeri, kimyasal eşitliğin nasıl denkleştirildiğine bağlı olup, ters yönde yazılmış bir tepkimenin denge sabiti ileri yöndekinin tersine ( $1/K$ ) eşittir.
7. Denge sabiti, ileri yöndeki tepkime hız sabitinin geri yöndeki tepkime hız sabitine oranıdır.
8.  $Q$  tepkime oranı denge sabitine benzer yazılır, ancak dengede olmayan tepkimelere uygulanır. Eğer  $Q > K$  ise tepkime dengeye ulaşmak için sağdan sola doğru ilerleyecektir. Eğer  $Q < K$  ise tepkime dengeye ulaşmak için soldan sağa doğru ilerleyecektir.



9. Le Chatelier ilkesine göre, dengedeki bir sisteme herhangi bir dış etki olursa, sistem bu etkiyi kısmen yok edecek şekilde yeniden düzenlenir.
10. Belirli bir tepkime için, yalnızca sıcaklık değişikliği denge sabitinin değerini değiştirebilir. Derişim, basınç

veya hacimdeki değişiklikler tepken ve ürünlerin denge derişimlerini değiştirebilir. Tepkime ortamına katalizör ilavesi dengeye ulaşmayı hızlandırır, fakat tepken ve ürünlerin denge derişimlerini etkilemez.

## Anahtar Kelimeler

Denge sabiti ( $K$ ), s. 626  
Fiziksel denge, s. 624  
Heterojen denge s. 632

Homojen denge, s. 627  
Kimyasal denge, s. 624  
Kütle etkisi yasası, s. 626

Le Chatelier ilkesi, s. 646  
Tepkime oranı ( $O_c$ ), s. 641

## Sorular ve Problemler

### Denge Kavramı ve Denge Sabiti

#### Tarama Soruları

- 14.1 Dengeyi tanımlayınız. Dinamik dengeye iki örnek veriniz.
- 14.2 Fiziksel denge ve kimyasal denge arasındaki farkı açıklayınız. Her birine ikişer örnek veriniz.
- 14.3 Kütle etkisi yasası nedir? Açıklayınız.
- 14.4 Kimyasal tepkimelerin incelenmesinde dengenin önemini kısaca açıklayınız.

### Denge Sabiti İfadeleri

#### Tarama Soruları

- 14.5 Homojen ve heterojen dengeyi tanımlayınız. Her birine ikişer örnek veriniz.
- 14.6  $K_d$  ve  $K_p$  neyi simgeler? Açıklayınız.
- 14.7 Aşağıda verilen ısı bozunma tepkimeleri için  $K_p$  denge sabiti ifadelerini yazınız:
- (a)  $2\text{NaHCO}_3(k) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(k) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- (b)  $2\text{CaSO}_4(k) \rightleftharpoons 2\text{CaO}(k) + 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$
- 14.8 Aşağıdaki süreçler için  $K_d$  ve mümkün ise  $K_p$  denge sabiti ifadelerini yazınız:
- (a)  $2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$
- (b)  $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$
- (c)  $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$
- (d)  $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(k) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$
- (e)  $\text{HCOOH}(suda) \rightleftharpoons \text{H}^+(suda) + \text{HCOO}^-(suda)$
- (f)  $2\text{HgO}(k) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(k) + \text{O}_2(g)$

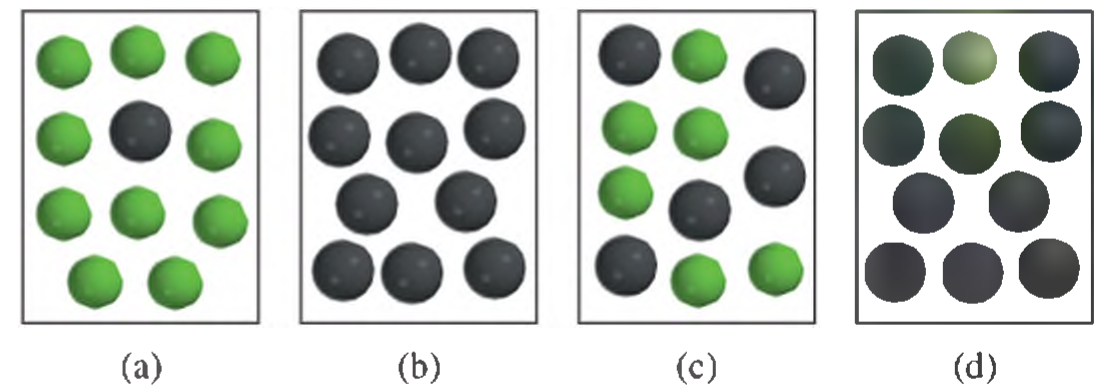
- 14.9 Aşağıdaki tepkimeler için  $K_d$  ve mümkün ise  $K_p$  denge sabiti ifadelerini yazınız:

- (a)  $2\text{NO}_2(g) + 7\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + 4\text{H}_2\text{O}(s)$
- (b)  $2\text{ZnS}(k) + 3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ZnO}(k) + 2\text{SO}_2(g)$
- (c)  $\text{C}(k) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
- (d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(suda) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(suda) + \text{H}^+(suda)$

- 14.10  $K_d$  ile  $K_p$ 'yi ilişkilendiren bağıntıyı yazınız ve her bir terimi açıklayınız.
- 14.11 İki veya daha fazla tepkimeden oluşan net bir tepkimenin denge sabitini yazarken kural nedir?
- 14.12 Çoklu dengeler tepkimesine bir örnek veriniz.

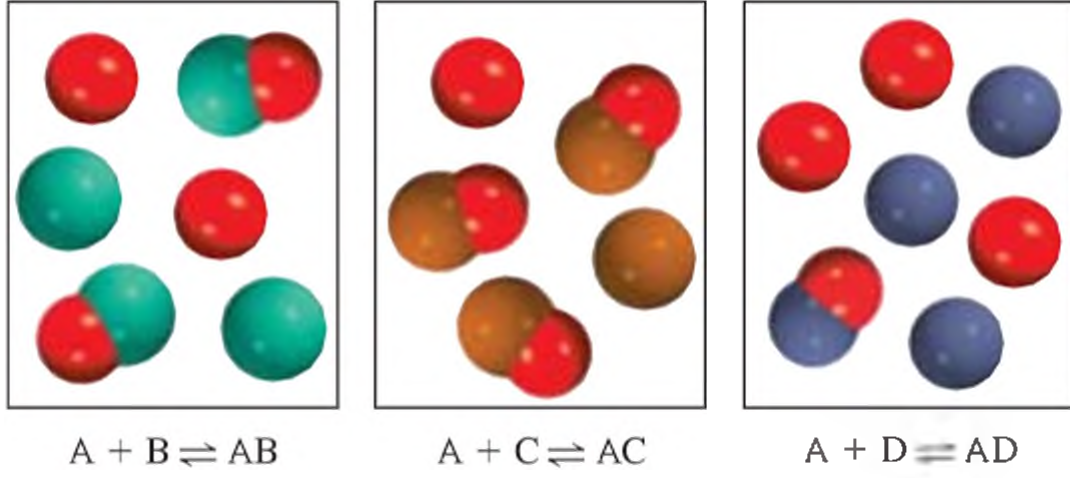
### Problemler

- 14.13 Belirli bir sıcaklıkta  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  tepkimesi için denge sabiti  $K_d = 10$ 'dur. (1) Sadece A tepkeni ile başlandığında, aşağıda verilen diyagramlardan hangisi dengedeki sistemi en iyi belirtir? (2)  $K_d = 0.10$  olduğunda diyagramlardan hangisi dengedeki sistemi en iyi ifade eder? Her bir durumda tepkime kabının hacmi bilimmemesine rağmen,  $K_d$ 'nin nasıl hesaplanabildiğini açıklayınız. Gri küreler A moleküllerini, yeşil küreler ise B moleküllerini gösterir.



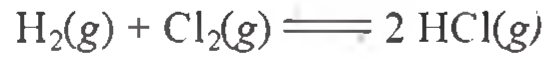


- 14.14** Aşağıdaki diyagramlar  $A + X \rightleftharpoons AX$  ( $X = B, C$  veya  $D$ ) türünde üç farklı tepkime için denge hallerini gösterir:



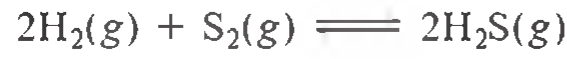
(a) Hangi tepkimenin denge sabiti en büyüktür? (b) Hangi tepkimenin denge sabiti en küçüktür?

- 14.15**  $2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$   
tepkimesi için  $K_d$  denge sabitinin değeri  $25^\circ C$ 'de  $4,17 \times 10^{-34}$  tür.



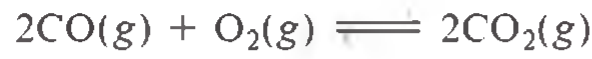
tepkimesi için aynı sıcaklıktaki denge sabitinin değeri nedir?

- 14.16**  $700^\circ C$ 'de gerçekleşen aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alınız:

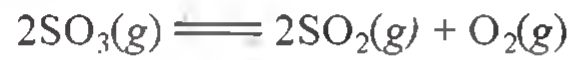


Yapılan analizlerden 12,0 L'lik bir balonda 2,50 mol  $H_2$ ,  $1,35 \times 10^{-5}$  mol  $S_2$  ve 8,70 mol  $H_2S$  olduğu belirleniyor. Bu tepkime için denge sabiti  $K_d$  değerini hesaplayınız.

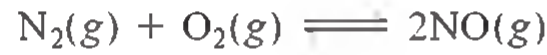
- 14.17**  $1273^\circ C$ 'deki  $K_d$  değeri  $2,24 \times 10^{22}$  olan aşağıdaki tepkime için aynı sıcaklıkta  $K_p$  değerini hesaplayınız.



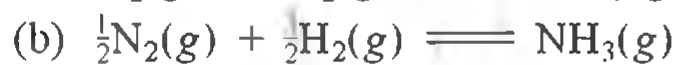
- 14.18**  $350^\circ C$ 'deki  $K_p$  değeri  $1,8 \times 10^{-5}$  olan aşağıdaki tepkime için  $K_d$  değerini hesaplayınız.



- 14.19** Aşağıdaki tepkime için  $2200^\circ C$ 'deki  $N_2$ ,  $O_2$  ve  $NO$ 'nun kısmi basınçları sırasıyla 0,15 atm, 0,33 atm ve 0,050 atm olduğuna göre  $K_p$  değerini hesaplayınız.



- 14.20** Bir tepkime kabında belirli bir sıcaklıkta  $NH_3$ ,  $N_2$  ve  $H_2$  dengededir. Denge derişimleri:  $[NH_3] = 0,25$  M,  $[N_2] = 0,11$  M ve  $[H_2] = 1,91$  M olduğuna göre, aşağıdaki her bir tepkime için  $K_d$  denge sabiti değerini hesaplayınız.

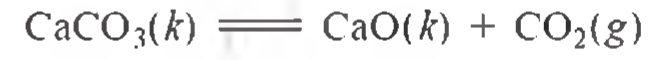


- 14.21**  $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$   
tepkimesi için  $727^\circ C$ 'deki denge sabiti  $K_d = 3,8 \times 10^{-5}$  olduğuna göre,



tepkimesi için aynı sıcaklıkta  $K_d$  ve  $K_p$  değerlerini hesaplayınız.

- 14.22** Aşağıdaki tepkime için dengede tepkimeye giren türlerin  $350^\circ C$ 'deki basıncı 0,105 atm olduğuna göre,  $K_p$  ve  $K_d$  değerlerini hesaplayınız.



- 14.23** Aşağıdaki tepkime için  $250^\circ C$ 'de  $K_p$  denge sabiti = 1,05'dir. Tepkime  $250^\circ C$ 'de 0,177 atm  $PCl_5$ , 0,223 atm  $PCl_3$  ve 0,111 atm  $Cl_2$  basınçlarıyla başlatılıyor. Bu sıcaklıkta tepkime dengeye eriştiğinde, hangi bileşiğin basıncı artar hangisinin azalır? Neden?



- 14.24** Amonyum karbamat,  $NH_4CO_2NH_2$ , aşağıdaki şekilde bozunur. Sadece katı ile başlandığında  $40^\circ C$ 'de gazların ( $NH_3$  ve  $CO_2$ ) toplam basıncı 0,363 atm olduğuna göre, denge sabiti  $K_p$ 'nin değerini hesaplayınız.

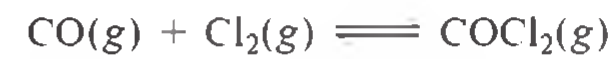


- 14.25**  $1600^\circ C$ 'de gerçekleşen aşağıdaki tepkimeyi dikkate alınız.

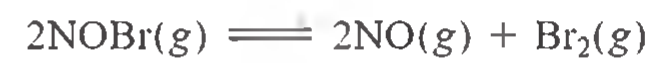


1,05 mol  $Br_2$  0,980 L'lik bir balona konulduğunda,  $Br_2$ 'un % 1,20'si ayrıştığına göre,  $K_d$  değerini hesaplayınız.

- 14.26**  $3,00 \times 10^{-2}$  mol saf fosgen gazı ( $COCl_2$ ) 1,5 L'lik balona konulup 800 K'e ısıtıldığında dengedeki  $CO$  basıncı 0,497 atm olarak bulunuyor. Bu tepkime için  $K_p$  değerini hesaplayınız.

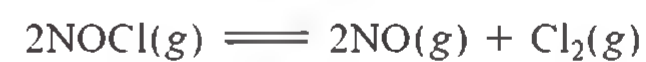


- 14.27** Aşağıdaki tepkimeyi dikkate alınız:

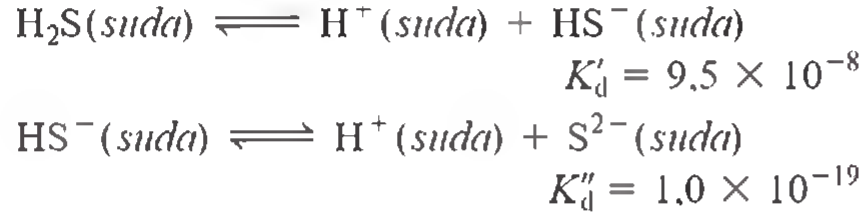


Nitrozil bromür,  $NOBr$ ,  $25^\circ C$ 'de %34 oranında ayrıştığında toplam basınç 0,25 atm olduğuna göre,  $K_p$  ve  $K_d$  değerlerini bu sıcaklık için hesaplayınız.

- 14.28** 2,50 mol  $NOCl$   $400^\circ C$ 'de 1,5 L'lik bir kaba konuluyor. Dengeye ulaşıldığında,  $NOCl$ 'nin %28'inin ayrıştığı belirleniyor.  $K_d$  denge sabitini hesaplayınız



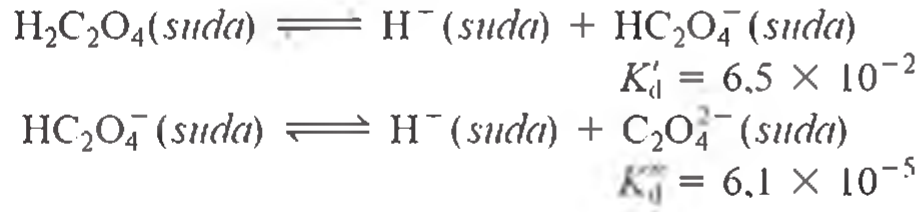
- 14.29 Hidrosülfirik asit için 25°C'deki denge sabitleri aşağıda verildiğine göre,



Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için denge sabitini hesaplayınız.



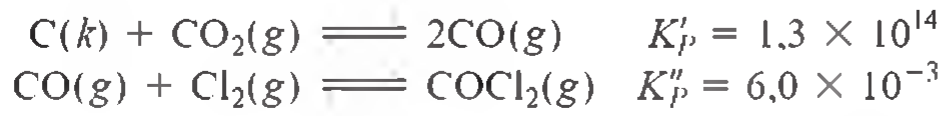
- 14.30 Okzalik asit için 25°C'deki denge sabitleri aşağıda verildiğine göre,



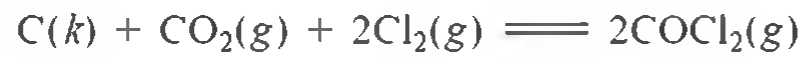
Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için denge sabitini hesaplayınız.



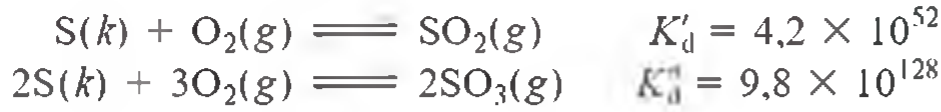
- 14.31 Aşağıdaki tepkime için 1123 K'deki denge sabitleri verilmiştir.



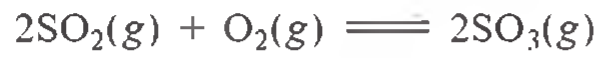
Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için  $K_p$  denge sabiti ifadesini yazınız ve denge sabitini hesaplayınız.



- 14.32 Belirli bir sıcaklık için aşağıdaki tepkimelerin denge sabitleri verilmiştir.



Aynı sıcaklıkta aşağıdaki tepkime için  $K_d$  denge sabiti ifadesini hesaplayınız.



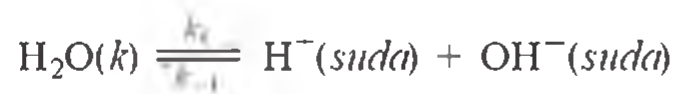
## Kimyasal Kinetik ve Kimyasal Denge Arasındaki İlişki

### Tarama Soruları

- 14.33 Hız sabiti kavramını dikkate alarak, denge sabitinin neden sıcaklığa bağlı olduğunu açıklayınız.
- 14.34 Pas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oluşumu gibi denge sabiti büyük olan tepkimelerin hızlarının neden çok düşük olduğunu açıklayınız.

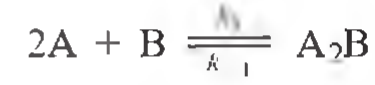
### Problemler

- 14.35 Su çok zayıf bir elektrolit olup, aşağıdaki şekilde iyonlaşır (kendi kendine iyonlaşma):



(a)  $k_1 = 2,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1,3 \times 10^{11} / \text{M} \cdot \text{s}$  olduğunda,  $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$  için  $K$  denge sabitini hesaplayınız. (b)  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  çarpımını ve  $[\text{H}^+]$  ve  $[\text{OH}^-]$  derişimlerini hesaplayınız.

- 14.36 Tek basamakta gerçekleşen aşağıdaki basit tepkimeyi dikkate alınız:



Belirli bir sıcaklıkta  $K_d = 12,6$  ve  $k_{\text{geri}} = 5,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ise,  $k_{\text{ileri}}$  değerini hesaplayınız.

## Denge Sabiti Bize Ne İfade Eder?

### Tarama Soruları

- 14.37 Tepkime oranını tanımlayınız. Denge sabiti ile arasındaki farkı açıklayınız.
- 14.38 Bir denge tepkimesinde tepkimeye giren türlerin derişimlerinin nasıl hesaplanacağını maddeler halinde açıklayınız.

### Problemler

- 14.39 Aşağıdaki tepkime için 350°C'deki  $K_p$  denge sabiti  $5,6 \times 10^4$  tür.



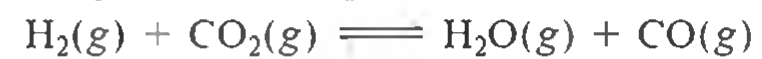
Karışımındaki  $\text{SO}_2$  ve  $\text{O}_2$ 'nin aynı sıcaklıktaki başlangıç basınçları sırasıyla 0,350 atm ve 0,762 atm'dir. Karışım dengeye ulaştığında, toplam basınç başlangıç basınçları toplamından (1,112 atm) daha mı büyük yoksa daha mı küçüktür?

- 14.40 Aşağıda verilen amonyak sentezi tepkimesinde 375°C'deki  $K_d = 1,2$ 'dir.



Tepkimeye  $[\text{H}_2]_0 = 0,76 \text{ M}$ ,  $[\text{N}_2]_0 = 0,60 \text{ M}$  ve  $[\text{NH}_3]_0 = 0,48 \text{ M}$  başlangıç derişimleri ile başlanılıyor. Karışım dengeye eriştiğinde hangi gazın derişimi artar, hangi gazın derişimi azalır? Hesaplayınız.

- 14.41 Aşağıda verilen tepkime için



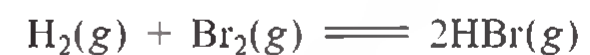
700°C'de  $K_d = 0,534$ 'dür. 0,300 mol CO ve 0,300 mol  $\text{H}_2\text{O}$  700°C'de 10,0 L'lik bir kapta tepkimeye girdiğinde dengede oluşacak  $\text{H}_2$  mol sayısını hesaplayınız.

- 14.42 Saf  $\text{NO}_2$  gazının 1000 K'deki denge sabiti  $K_p = 158$  olup, aşağıdaki tepkime uyarınca bozunur:



Dengedeki  $\text{O}_2$ 'nin kısmi basıncı 0,25 atm olarak analiz edildiğine göre, karışımındaki NO ve  $\text{NO}_2$ 'nin basınçlarını hesaplayınız.

- 14.43 Aşağıdaki tepkime için 730°C'de  $K_d = 2,18 \times 10^6$  dir.





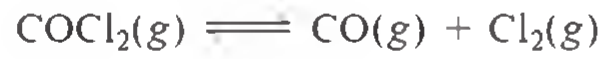
12,0 L'lik bir balonda 3,20 mol HBr ile tepkime başlatıldığına göre,  $H_2$ ,  $Br_2$  ve HBr'nin dengedeki derişimlerini hesaplayınız.

- 14.44** Moleküler iyotun iyot atomlarına ayrışması aşağıda verilmiştir:



1000 K'de denge sabiti  $K_d = 3.80 \times 10^{-5}$  dir. 1000 K'de 2.30 L'lik bir kaba 0,0456 mol  $I_2$  konulduğunda, dengedeki gazların derişimleri nedir?

- 14.45** Fosgen ( $COCl_2$ ) gazının  $527^\circ C$ 'deki bozunma tepkimesinin denge sabiti  $K_d = 4.63 \times 10^{-3}$  dür. 0.760 atm basınçta saf fosgen ile tepkime başladığında bütün bileşenlerin denge kısmi basınçlarını hesaplayınız.

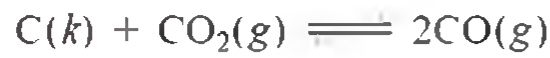


- 14.46** Aşağıdaki denge tepkimesi  $686^\circ C$ 'de gerçekleşmektedir:



Tepkimeye giren türlerin denge derişimleri:  $[CO] = 0.050 M$ ,  $[H_2] = 0.045 M$ ,  $[CO_2] = 0.086 M$  ve  $[H_2O] = 0.040 M$  dir. (a) Tepkime için  $686^\circ C$ 'de  $K_d$  değerini hesaplayınız. (b)  $CO_2$  derişimi 0.50 mol/L'ye çıkartıldıktan ve denge yeniden kurulduktan sonra tüm türlerin denge derişimlerini hesaplayınız.

- 14.47** Aşağıda verilen heterojen denge tepkimesinin  $700^\circ C$ 'deki toplam basıncı 4,50 atm, denge sabiti  $K_p = 1.52$  olduğuna göre,  $CO_2$  ve  $CO$ 'nun denge kısmi basınçlarını hesaplayınız.



- 14.48** Aşağıdaki tepkimenin  $1650^\circ C$ 'deki denge sabiti  $K_d = 4.2$ 'dir.



Başlangıçta 1,5 L'lik bir kaba 0.80 mol  $H_2$  ve 0.80 mol  $CO_2$  konuluyor. Dengedeki her bir türün derişimini hesaplayınız.

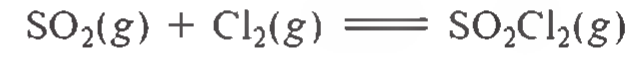
## Kimyasal Dengeyi Etkileyen Faktörler

### Tarama Soruları

- 14.49** Le Chatelier ilkesini açıklayınız. Bu ilke tepkimelerin verimlerini artırmaya nasıl yardımcı olur?
- 14.50** Le Chatelier ilkesini kullanarak bir sıvının denge buhar basıncının artan sıcaklık ile neden arttığını açıklayınız.
- 14.51** Denge konumunu değiştiren etkenlerden dört tanesini yazınız. Bu etkenlerden sadece bir tanesi denge sabitinin değerini değiştirebilir. Bu hangisidir?
- 14.52** Katalizör ilavesinin denge konumu üzerine bir etkisi var mıdır?

### Problemler

- 14.53** Aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alarak, verilen şu durumların her birinde denge konumunun sabit sıcaklıkta nasıl değişeceğini belirtiniz: (a) Sisteme  $Cl_2$  gazı ilave edildiğinde, (b) sistemden  $SO_2Cl_2$  (sülfürlü diklorür) uzaklaştırıldığında, (c) sistemden  $SO_2$  uzaklaştırıldığında.

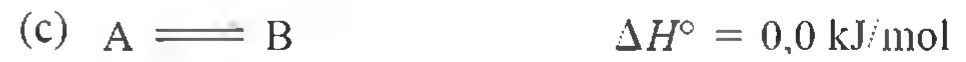


- 14.54** Kapalı bir kapta katı sodyum bikarbonat ısıtıldığında aşağıdaki denge gerçekleşir:



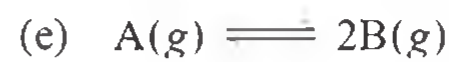
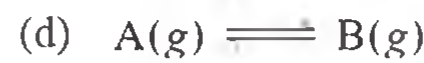
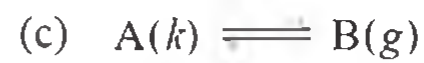
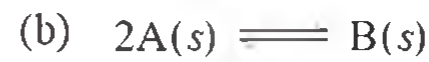
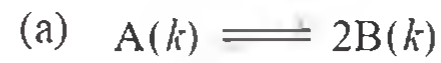
sabit sıcaklıkta, (a) sistemden bir miktar  $CO_2$  uzaklaştırıldığında, (b) sisteme bir miktar katı  $NaCO_3$  ilave edildiğinde, (c) sistemden bir miktar katı  $NaHCO_3$  uzaklaştırıldığında, denge konumunda ne tür değişiklik olur?

- 14.55** Aşağıdaki denge sistemlerini dikkate alınız:



Tepkime sisteminin sıcaklığı artırıldığında, denge sabiti  $K_d$ 'de ne tür değişiklik olacağını belirtiniz.

- 14.56** Aşağıda verilen dengedeki sistemlerin her biri üzerinde basınç artırıldığında ne tür etki gözlenir? Her bir durumda sıcaklık sabit olup, tepkenler hareketli bir pistonu bulunan bir silindir içindedir.



- 14.57** Aşağıda verilen denge tepkimesini dikkate alınız.



Verilen şu etkilerin her birinin denge konumu üzerine ne tür etkisi olur? (a) hacmi düşürerek sistemi üzerindeki toplam basıncın artırılması, (b) tepkime karışımına  $I_2$  gazı ilavesi ve (c) sabit hacimde sıcaklık azaltılması.

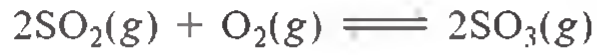
- 14.58** Aşağıda verilen denge tepkimesini dikkate alınız:



Verilen şu etkilerin her birinde dengenin konumunun kayacağı yönü belirleyiniz. (a) sıcaklık artışı, (b) tepkime ortamına daha fazla klor gazı ilavesi, (c) tepkime karışımından bir miktar  $PCl_3$  uzaklaştırılması, (d) gazların üzerindeki basınç artırılması, (e) tepkime karışımına katalizör ilavesi.



- 14.59 Aşağıda verilen tepkimeyi dikkate alınız:



$$\Delta H^\circ = -198,2 \text{ kJ/mol}$$

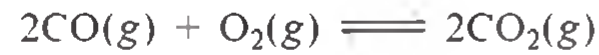
$\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  ve  $\text{SO}_3$  denge derişimlerinde, verilen şü etkilerle olabilecek değışiklikleri belirleyiniz. (a) sıcaklık artışı, (b) basınç artışı, (c)  $\text{SO}_2$  artışı, (d) katalizör ilavesi, (e) sabit hacimde helyum ilavesi.

- 14.60 Aşağıdaki katalizlör ilave edilmemiş denge tepkimesinde.



100°C'de gazların dengedeki basınçları  $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,377 \text{ atm}$  ve  $P_{\text{NO}_2} = 1,56 \text{ atm}$ 'dir. Tepkime ortamına katalizör ilave edildiğinde bu basınç değerlerine ne olur?

- 14.61 Aşağıdaki gaz fazı tepkimesini dikkate alınız:



Denge karışımına helyum gazı (a) sabit basınçta ve (b) sabit hacimde ilave edildiğinde, denge konumundaki kaymayı belirleyiniz.

- 14.62 Kapalı bir kaptaki aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alınız:

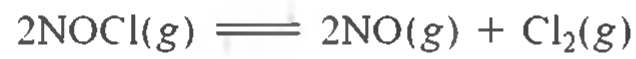


Verilen şü durumların her birinde olabilecek değışiklikler nelerdir? (a) hacim artırıldığında, (b) karışıma bir miktar  $\text{CaO}$  ilave edildiğinde, (c) bir miktar  $\text{CaCO}_3$  uzaklaştırıldığında, (d) karışıma bir miktar  $\text{CO}_2$  ilave edildiğinde, (e) tepkime ortamına birkaç damla  $\text{NaOH}$  çözeltisi ilave edildiğinde, (f) tepkime ortamına birkaç damla  $\text{HCl}$  çözeltisi ilave edildiğinde ( $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  arasındaki tepkimeyi ihmal ediniz), (g) sıcaklık artırıldığında.

### Ek Problemler

- 14.63 Verilen şü açıklamayı düşününüz: "katı  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve gaz halinde  $\text{NH}_3$  ve  $\text{HCl}$  tepkime karışımının denge sabiti 0,316'dır". Bu açıklamada eksik olan üç önemli bilgiyi belirtiniz.

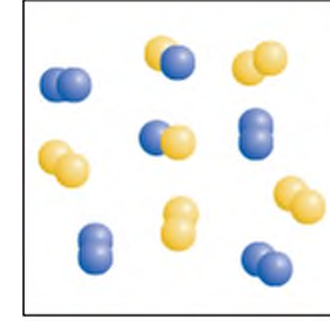
- 14.64 Saf nitrozil klörür ( $\text{NOCl}$ ) gazı 1,00 L'lik bir kaptaki 240°C'a kadar ısıtılıyor. Dengede toplam basınç 1,00 atm ve  $\text{NOCl}$  basıncı 0,64 atm'dir.



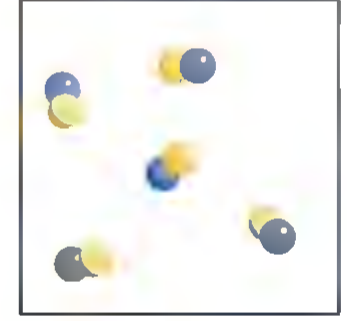
(a) Sistemdeki  $\text{NO}$  ve  $\text{Cl}_2$ 'nin kısmi basınçlarını hesaplayınız. (b) Denge sabiti  $K_p$ 'yi hesaplayınız.

- 14.65 430°C'de  $\text{H}_2$  ve  $\text{I}_2$ 'nin her ikisi için başlangıç derişimleri 0,16 M ve denge derişimleri 0,072 M olduğuna göre,  $\text{HI}$ 'nin başlangıç ve denge derişimini hesaplayınız. Bu sıcaklıkta  $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$  tepkimesinin denge sabiti  $K_c = 54,2$ 'dir.

- 14.66 (a) çiziminde belirli bir sıcaklıkta  $\text{A}_2(g) + \text{B}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{AB}(g)$  denge tepkimesi şematik olarak gösterilmiş olup, mavi küreler A'yı sarı küreler ise B'yi temsil etmektedir. Her bir küre 0,020 molü ifade ederse ve kabın hacmi de 1,0 L ise, tepkime dengeye ulaştığında (b'de verilmiştir) her bir türün derişimini hesaplayınız.

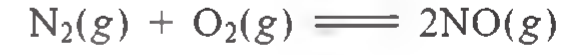


(a)



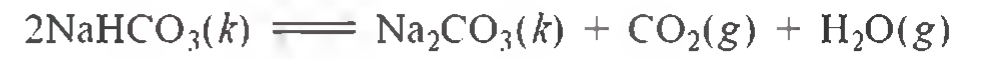
(b)

- 14.67 Otomobil motorunda, hava kirletici olan azot monoksitinin ( $\text{NO}$ ) 530°C'de oluşmasına ait denge sabiti  $K_p = 2,9 \times 10^{-11}$  dir.



(a) Bu koşullarda, azot ve oksijenin kısmi basınçları sırasıyla 3,0 atm ve 0,012 atm olduğuna göre,  $\text{NO}$ 'nun kısmi basıncını hesaplayınız. (b) Aynı hesaplamaları sıcaklığın 25°C, azot ve oksijen kısmi basınçlarının sırasıyla 0,78 atm ve 0,21 atm olduğu atmosfer koşulları için de yapınız (bu sıcaklıkta  $K_p = 4,0 \times 10^{-31}$  dir). (c)  $\text{NO}$  oluşumu endotermik mi, yoksa ekzotermik midir? Hangi doğal olay  $\text{NO}$  oluşumunu artırır? Neden?

- 14.68 Kabartma tozu (sodyum bikarbonat) aşağıdaki şekilde bozunmaya uğrar:



(a) kapalı bir kaptaki mı, yoksa (b) açık bir kaptaki mı, ilave kabartma tozu ilave edildiğinde daha fazla  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  elde edilir?

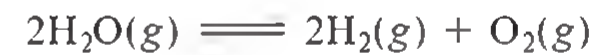
- 14.69 Aşağıdaki denge tepkimesini dikkate alınız:



Aşağıdaki verileri kullanarak, verilen her bir sıcaklıkta  $K_p$  ve  $K_d$  denge sabitlerini hesaplayınız. Tepkime endotermik mi yoksa ekzotermik midir?

Sıcaklık (°C)	[A] (M)	[B] (M)
200	0,0125	0,843
300	0,171	0,764
400	0,250	0,724

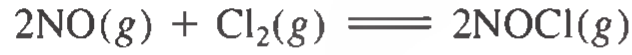
- 14.70 Aşağıda verilen tepkimenin 25°C'deki denge sabiti  $K_p = 2 \times 10^{-42}$  dir.



(a) Aynı sıcaklıkta  $K_d$  değeri nedir? (b)  $K_p$  ve  $K_d$ 'nin çok küçük değerleri tepkimenin su oluşumu yönünde olduğunu göstermektedir. Bu gerçeğe rağmen

men, hidrojen ve oksijen gazlarından oluşan bir karışım, oda sıcaklığında hiçbir değişiklik olmadan muhafaza edilebilir. Neden?

- 14.71 Aşağıdaki sistemi dikkate alınız:



Hangi sıcaklık ve basınç birlikteliği (yüksek veya düşük diye cevap veriniz) nitrozil klorür verimini maksimum yapar? [İpucu:  $\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{NOCl}) = 51,7 \text{ kJ/mol}$ . Ek 3'e de bakmanız gerekecektir.]

- 14.72 Belirli bir sıcaklıkta ve 1.2 atm toplam basınçta aşağıda verilen denge karışımının kısmi basınçları  $P_A = 0.60 \text{ atm}$  ve  $P_B = 0.60 \text{ atm}$ 'dir.



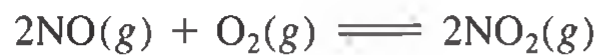
(a) Bu sıcaklıkta  $K_p$  değerini hesaplayınız. (b) Toplam basınç 1,5 atm'e çıkartıldığında dengedeki A ve B'nin kısmi basınçları ne olur?

- 14.73 Amonyum hidrojen sülfürün bozunması endotermik bir süreçtir.



6.1589 g katı bir numune  $24^\circ\text{C}$ 'de 4.000 L'lik havası alınmış bir kabın içine yerleştiriliyor. Denge kurulduktan sonra, içerideki toplam basınç 0,709 atm'dir ve kabın içinde bir miktar katı  $\text{NH}_4\text{HS}$  bulunmaktadır. (a) Tepkime için  $K_p$  nedir? (b) Katının yüzde kaç bozunmuştur? (c) Sabit sıcaklıkta kabın hacmi iki katına çıkartılırsa, kabın içindeki katı miktarı ne olur?

- 14.74 Aşağıdaki denge tepkimesi  $430^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşmekte ve dengede 0.020 mol  $\text{O}_2$ , 0.040 mol  $\text{NO}$  ve 0.96 mol  $\text{NO}_2$  içermektedir. Toplam basınç 0,20 atm ise,  $K_p$  değerini hesaplayınız.

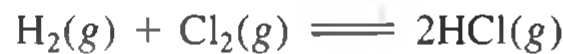


- 14.75 Amonyum karbamat ısıtıldığında aşağıdaki şekilde bozunur:



Belirli bir sıcaklıktaki sistemin denge basıncı 0,318 atm'dir. Tepkime için  $K_p$  değerini hesaplayınız.

- 14.76 0.47 mol  $\text{H}_2$  ve 3,59 mol  $\text{HCl}$  karışımı  $2800^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılıyor. Toplam basınç 2,00 atm ve  $K_p = 193$  olduğuna göre,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{HCl}$  için denge kısmi basınçlarını hesaplayınız.



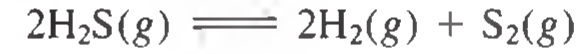
- 14.77 Yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, iyot buharı aşağıdaki şekilde ayrışmaktadır:



Belirli bir deneyde bir kimyager  $587 \text{ K}$ 'de 0,054 mol  $\text{I}_2$ 'yi 0.48 L'lik bir kaba koyuyor, ayrışma derecesini (ayrışan  $\text{I}_2$ 'nin kesri) 0,0252 olarak buluyor. Bu sıcaklıkta tepkime için  $K_d$  ve  $K_p$  değerlerini hesaplayınız.

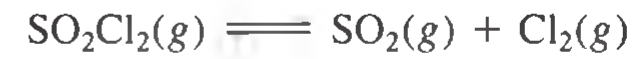
- 14.78  $378^\circ\text{C}$ 'de 1 mol  $\text{N}_2$  ve 3 mol  $\text{H}_2$  bir balona konuluyor.  $\text{NH}_3$  mol kesrinin 0,21 olduğu bir durumda dengedeki sistemin toplam basıncını hesaplayınız. Tepkime için  $K_p = 4,31 \times 10^{-4}$ 'dür.

- 14.79 Aşağıda verilen tepkime için  $1130^\circ\text{C}$ 'de denge sabiti  $K_d = 2,25 \times 10^{-4}$  'dür.

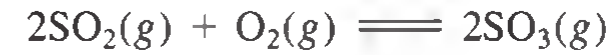


$[\text{H}_2\text{S}] = 4,84 \times 10^{-3} \text{ M}$  ve  $[\text{H}_2] = 1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$  ise  $[\text{S}_2]$  derişimi nedir?

- 14.80 2,00 L'lik bir kaba 6,75 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  konuluyor.  $648 \text{ K}$ 'de, 0,0345 mol  $\text{SO}_2$  gözleniyor. Buna göre aşağıdaki tepkime için  $K_d$  değerini hesaplayınız.



- 14.81 Sülfürik asit üretiminde  $\text{SO}_2$  ve  $\text{O}_2$ 'den  $\text{SO}_3$  oluşumu bir ara basamak olup, aynı zamanda asit yağmurlarından da sorumludur. Bu tepkime için  $830^\circ\text{C}$ 'de  $K_p = 0,13$ 'dür. Tepkimenin başlangıcında 2,00 mol  $\text{SO}_2$  ve 2,00 mol  $\text{O}_2$  bir balona konuluyor. %80 verimle  $\text{SO}_3$  elde edebilmek için, dengede toplam basınç ne olmalıdır?

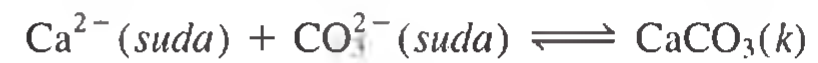


- 14.82 İyodun ayrışmasını dikkate alınız:



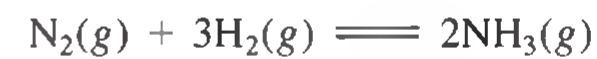
1,00 g  $\text{I}_2$  numunesi  $1200^\circ\text{C}$ 'de 500 mL'lik bir balonda ısıtılıyor. Dengede toplam basınç 1,51 atm olduğuna göre  $K_p$  değeri nedir? [İpucu: 14.117(a)'daki cevabı kullanınız. Önce ayrışma derecesi, gözlenen basıncın hesaplanan basınca (ayrışmanın olmadığı kabul edilerek) bölünmesiyle elde edilir.]

- 14.83 Yumurta kabukları büyük oranda aşağıdaki tepkimeye göre oluşan kalsiyum karbonattır ( $\text{CaCO}_3$ ).



Karbonat iyonları metabolizmanın ürettiği karbon dioksit tarafından sağlanır. Tavukların daha çok soluduğu yaz aylarında yumurta kabuklarının neden daha ince olduğunu açıklayınız. Bu durum için bir çözüm öneriniz.

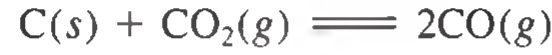
- 14.84 Aşağıda verilen tepkime için  $375^\circ\text{C}$ 'de denge sabiti  $K_p = 4,31 \times 10^{-4}$  'dür.



Bir deneyde bir öğrenci,  $375^\circ\text{C}$ 'de sabit hacimli bir kapta, 0,862 atm  $\text{N}_2$  ve 0,373 atm  $\text{H}_2$  ile tepkimeye başlıyor. Dengeye erişildiğinde tüm türlerin kısmi basınçlarını hesaplayınız.



- 14.85 Aşağıda verilen denge tepkimesi gerçekleşinceye kadar 0.20 mol karbon dioksit belirli bir sıcaklıkta aşırı miktarda grafit ile kapalı bir kapta ısıtılıyor:



Bu koşullar altında, gazların ortalama mol kütlesi 35 g/mol olduğuna göre: (a)CO ve CO<sub>2</sub>'nin mol kesirlerini hesaplayınız.(b)Toplam basınç 11 atm ise K<sub>p</sub> nedir ? (İpucu: Ortalama mol kütlesi her gazın mol kesirinin kendi mol kütlesi ile çarpımının toplamına eşittir.)

- 14.86 Suda çözündüğünde glukoz (mısır şekeri) ve früktoz (meyve şekeri) aşağıdaki şekilde bir denge oluşturur:



Bir kimyager 25°C'de 0.244 M früktoz çözeltisi hazırlıyor. Dengeye bu derişim 0.113 M'a düşüyor.(a) Tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.(b)Dengeye früktozun glukozla dönüştürme yüzdesi nedir?

- 14.87 Oda sıcaklığında, katı iyot kendi buharıyla süblimleşme ve yoğunlaşma tepkimeleri ile dengededir (bak.s.504). Bu iki faz arasında bir dinamik denge olduğunu kanıtlamak için katı veya buhar şeklindeki radyoaktif iyodu nasıl kullanabileceğinizi açıklayınız.

- 14.88 1024° C'de bakır(II) oksitinin (CuO) bozunmasından oluşan oksijenin basıncı 0.49 atm'dir.



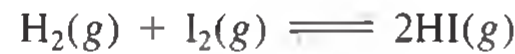
(a) Tepkime için K<sub>p</sub> nedir? (b) 1024°C'de 0.16 mol CuO 2.0 L'lik bir kaba konulduğunda ne kadarı ayrışır? (c) 1.0 mol CuO kullanılmış olsaydı ayrışan kesir ne olurdu? (d)Tepkimenin dengeye gelmesini sağlayacak en az CuO miktarı (mol) nedir?

- 14.89 Aşağıdaki tepkime uyarınca 3.9 mol NO ve 0.88 mol CO<sub>2</sub> karışımı belirli bir sıcaklıkta bir balonda tepkimeye sokuluyor.

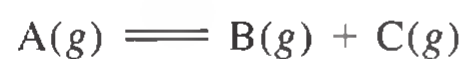


Dengeye, 0.11 mol CO<sub>2</sub> bulunmaktadır. Tepkime için K<sub>d</sub> değerini hesaplayınız.

- 14.90 Aşağıdaki tepkime için 430°C'de denge sabiti K<sub>d</sub> = 54.3'dür. Tepkimenin başlangıcında 2.40 L'lik bir kapta 0.714 mol H<sub>2</sub>, 0.984 mol I<sub>2</sub> ve 0.886 mol HI tepkimeye sokuluyor. Dengeye gazların derişimlerini hesaplayınız.



- 14.91 Bir gaz olan A maddesi ısıtıldığında aşağıdaki şekilde ayrışır:



Bir deneyde, denge basıncı 0.14P oluncaya dek A ısıtılıyor (P = toplam basınç). Bu tepkime için

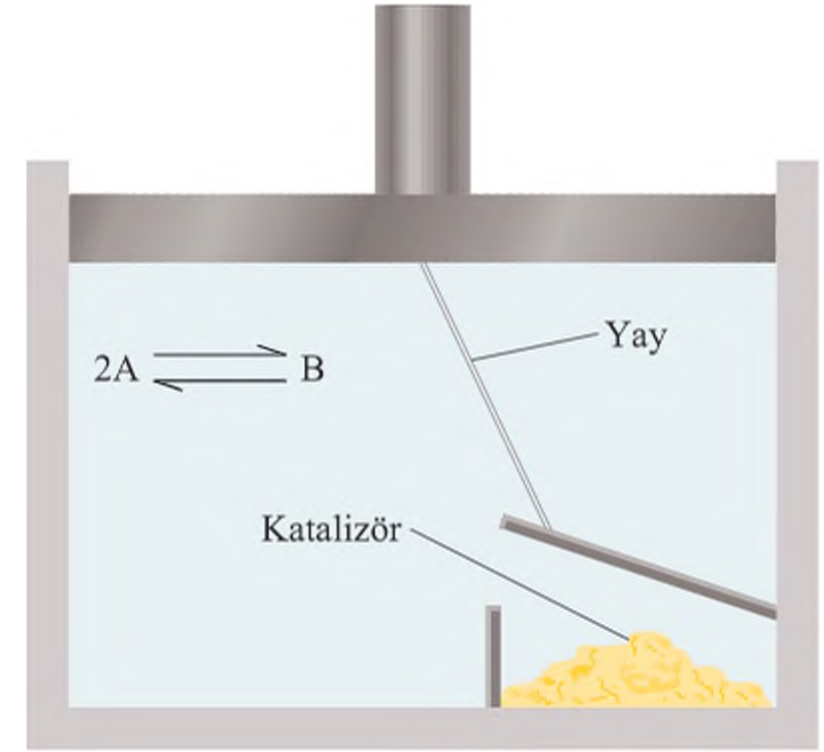
K<sub>p</sub> denge sabitini hesaplayınız.

- 14.92 Bir gaz, atmosfer koşullarında ısıtıldığında rengi koyulaşır. 150°C'nin üzerine ısıtıldığında rengi soluyor ve 550°C'de rengi zor seçilebiliyor. Ancak, 550°C'de sistemin basıncı artırıldığında renk kısmen geri geliyor. Bu tanımlamaya aşağıdakilerden hangisi en iyi uyar? Seçiminizin nedenini açıklayınız. (a) hidrojen ve brom karışımı. (b) saf brom. (c) azot dioksit ve diazot tetraoksit karışımı.(İpucu: brom kırmızı renkte ve azot dioksit kahverengi bir gazdır. Diğer gazlar renksizdir).

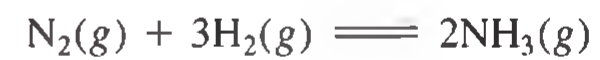
- 14.93 Bu bölümde, katalizörün ileri ve geri yöndeki tepkimelerin hızlarını bir dereceye kadar artırdığı ve denge konumu üzerinde bir etkisinin olmadığı anlatıldı. Bunu test etmek için,



tepkimesi ağırlıksız bir piston ile bir silindir içinde gerçekleştiriliyor. Piston, katalizörü içeren bir kutunun kapağına bir yay ile tutturuluyor. Piston yukarı doğru hareket ettiğinde (atmosfer basıncına karşı genişleme), kapak kalkıyor ve katalizör gaz ile temas ediyor. Piston aşağı doğru hareket ettiğinde, kutu kapanıyor. Katalizörün ileri yöndeki tepkimeyi (2A → B) hızlandırdığını fakat geri yöndeki tepkimeye (B → 2A) bir etkisi olmadığını kabul ediniz. Aşağıda gösterildiği gibi katalizörün aniden dengedeki sistem ile temas ettiğini varsayınız. Bu temasın hemen ardından ne olur? Bu hayali deney böyle bir katalizörün olamayacağı konusunda sizi tatmin etti mi?



- 14.94 Aşağıda verilen tepkime için 375°C'de denge sabiti K<sub>d</sub> = 1.2'dir.



- (a) Bu tepkime için K<sub>p</sub> değeri nedir?  
(b) 2NH<sub>3</sub>(g) ⇌ N<sub>2</sub>(g) + 3H<sub>2</sub>(g) tepkimesi için K<sub>d</sub> değeri nedir?



(c)  $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$  tepkimesi için  $K_d$  nedir?

(d) (b) ve (c) şıklarında verilen tepkimeler için  $K_p$  nedir?

14.95 Kapalı bir balon  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  gazları karışımını içermektedir. Balon  $20^\circ\text{C}$ 'den  $40^\circ\text{C}$ 'ye hacmi değişmeden ısıtıldığında, aşağıdaki özelliklerde ne tür değişiklikler olur? (a)renk, (b)basınç, (c) ortalama mol kütlesi, (d)  $\text{N}_2\text{O}_4$ 'ün  $\text{NO}_2$ 'ye ayrışma derecesi, (e) yoğunluk. (İpucu:  $\text{NO}_2$  kahverengi,  $\text{N}_2\text{O}_4$  renksiz bir gazdır)

14.96 Suyun  $20^\circ\text{C}$ 'deki buhar basıncı  $0.0231 \text{ atm}$ 'dir. Aşağıdaki tepkime için  $K_p$  ve  $K_d$  değerlerini hesaplayınız.



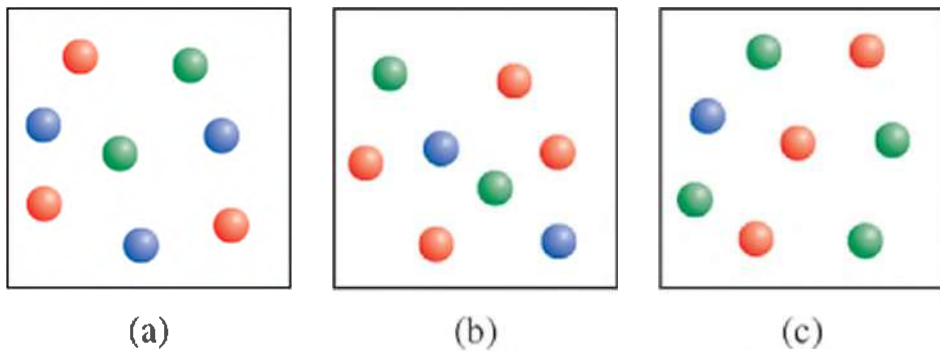
14.97 Endüstriyel olarak sodyum metali erimiş sodyum klorürden elektroliz yöntemiyle elde edilir. Katot tepkimesi  $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ . Aynı şekilde potasyum klorür eriyiğinden de elektroliz ile potasyum metalinin elde edilmesini bekleriz. Ancak, potasyum metali erimiş potasyum klorür içinde çözündüğünden, geriye kazanımı zordur. Ayrıca, potasyum üretim sıcaklığında kolaylıkla buharlaşır ve zehirli bir ortam oluşturur. Bunun yerine, potasyum eldesi, erimiş potasyum klorürün sodyum buharı varlığında  $892^\circ\text{C}$ 'de damıtılması ile gerçekleştirilir:



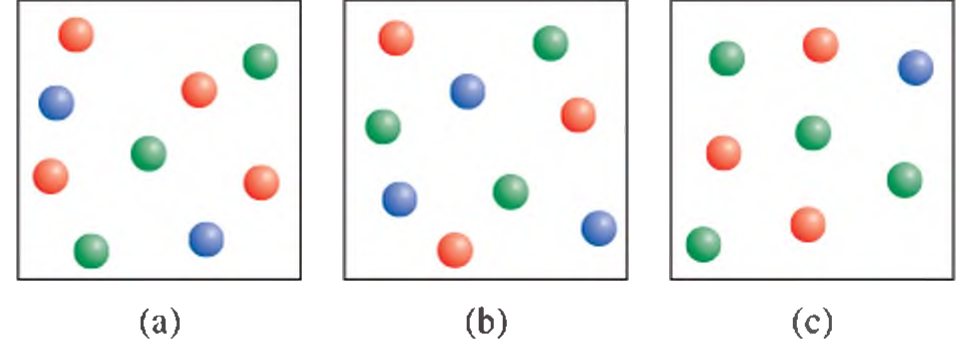
Potasyumun sodyumdan daha güçlü bir indirgen olduğu gerçeğini de göz önünde bulundurarak, bu sürecin nasıl işlediğini açıklayınız. (sodyum ve potasyumun kaynama noktaları sırasıyla  $892$  ve  $770^\circ\text{C}$ 'dir).

14.98 Gaz fazında azot dioksit aslında azot dioksit ve diazot tetraoksitin bir karışımıdır. Böyle bir karışımın  $74^\circ\text{C}$  ve  $1.3 \text{ atm}$ 'deki yoğunluğu  $2.3 \text{ g/L}$  ise,  $\text{N}_2\text{O}_4$ 'ün ayrışması tepkimesi için gazların kısmi basınçlarını ve  $K_p$  değerini hesaplayınız.

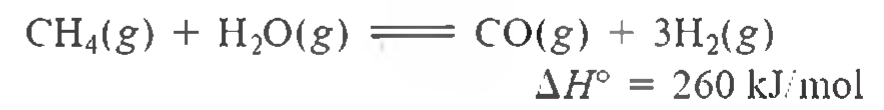
14.99  $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$  tepkimesinin belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti  $0.25$ 'dir. Aşağıda verilen diyagramlardan hangisi dengeye karşılık gelir. Sistem dengede değil ise, dengeye ulaşmak için net tepkime hangi yöne ilerler? Her molekül  $0.40 \text{ mol}$  olup, kap hacmi  $2.0 \text{ L}$ 'dir. Renk kodları: A = yeşil, B = kırmızı, C = mavi.



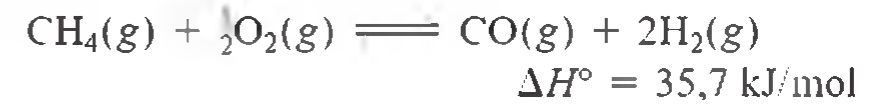
14.100  $4\text{X} + \text{Y} \rightleftharpoons 3\text{Z}$  tepkimesinin belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti  $33.3$ 'dür. Aşağıdaki çizimlerden hangisi denge durumuna karşılık gelir. Sistem dengede değil ise, dengeye ulaşmak için net tepkime hangi yöne ilerler? Her molekül  $0.20 \text{ mol}$  olup, kap hacmi  $1.0 \text{ L}$ 'dir. Renk kodları: X = mavi, Y = yeşil, Z = kırmızı



14.101 Endüstriyel kullanımı amaçlı hidrojenin yaklaşık %75'i *ters buhar* yöntemi ile üretilir. Bu yöntem birincil ve ikincil tekrar oluşum olarak iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, buhar ve metan karışımı  $30 \text{ atm}$  ve  $800^\circ\text{C}$ 'de nikel katalizör varlığında ısıtılarak hidrojen ve karbon monoksit oluşturulur:

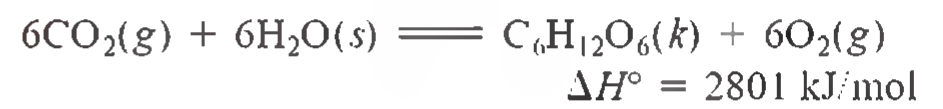


İkinci aşama hava varlığında yaklaşık  $1000^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşir. Tepkimeye girmemiş olan metan hava varlığında hidrojene dönüştürülür:



(a) Birinci ve ikinci aşamalarda hangi basınç ve sıcaklık(yüksek veya düşük diye belirtiniz) ürünlerin oluşumu yönünde tepkimeleri ilerletir? (b) Birinci aşamada  $800^\circ\text{C}$ 'de  $K_d = 18$  olduğuna göre (i) tepkime için  $K_p$  değerini hesaplayınız?, (ii) başlangıçtaki metan ve buharın kısmi basınçları her ikisi için de  $15 \text{ atm}$  ise, bütün gazların dengedeki basınçları nedir?

14.102 Fotosentez olayı aşağıdaki şekilde yazılabilir:



Aşağıdaki değişikliklerin dengeyi nasıl etkileyeceğini açıklayınız: (a)  $\text{CO}_2$  kısmi basıncı artırıldığında, (b) karışımdan  $\text{O}_2$  uzaklaştırıldığında, (c) karışımdan  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (glukoz) uzaklaştırıldığında, (d) daha fazla su ilave edildiğinde, (e) katalizör ilave edildiğinde, (f) sıcaklık düşürüldüğünde.

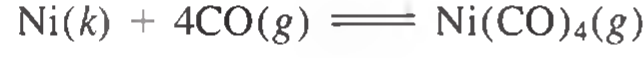
14.103 Amonyum klorürün belirli bir sıcaklıktaki bozunmasını düşünelim:



Bu sıcaklıktaki toplam basınç  $2.2 \text{ atm}$  ise, denge sabiti  $K_p$  değerini hesaplayınız.

**14.104**  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$ 'ün  $25^\circ\text{C}$ 'de kısmi basınçları sırasıyla 0,15 atm ve 0,20 atm'dir. Sabit sıcaklıkta hacmi iki katına çıkartılırsa, denge yeniden kurulduğunda gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

**14.105** 1899 yılında Alman kimyager Ludwig Mond, nikelin saflaştırılması için bir yöntem geliştirerek nikeli kolay buharlaşabilen bir bileşiği olan nikel tetrakarbonile  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  dönüştürdü (k.n. =  $42,2^\circ\text{C}$ ):



(a) Nikel ve onun katı safsızlıklarının birbirinden nasıl ayrılabilirliğini açıklayınız. (b) Nikel nasıl geri kazanılabilir? [ $\text{Ni}(\text{CO})_4$  için  $\Delta H^\circ_{\text{ol}} = -602,9 \text{ kJ/mol}$ .]

**14.106** Problem 14.23'deki denge tepkimesini dikkate alınız. 0,500 L'lik boş bir balona 2,50 g  $\text{PCl}_5$  yerleştirilip  $250^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıyor. (a) Ayrışmadığını farz ederek  $\text{PCl}_5$ 'in basıncını hesaplayınız. (b) Dengedeki  $\text{PCl}_5$ 'in kısmi basıncını hesaplayınız. (c) Dengedeki toplam basınç nedir? (d)  $\text{PCl}_5$ 'in ayrışma derecesi nedir? ( $\text{PCl}_5$ 'in ayrışma derecesi,  $\text{PCl}_5$ 'in ayrışan kesridir.)

**14.107**  $3\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  dengesini dikkate alınız. Aşağıda verilen koşullarda, A ve B'nin derişimlerinde oluşan değişiklikleri irdelleyiniz: (a) başlangıçta sadece A vardır: (b) başlangıçta sadece B vardır: (c) başlangıçta hem A hem B vardır (A'nın derişimi daha fazla). Her bir durumda, dengedeki B'nin derişiminin A'nın derişiminden daha fazla olduğunu kabul ediniz.

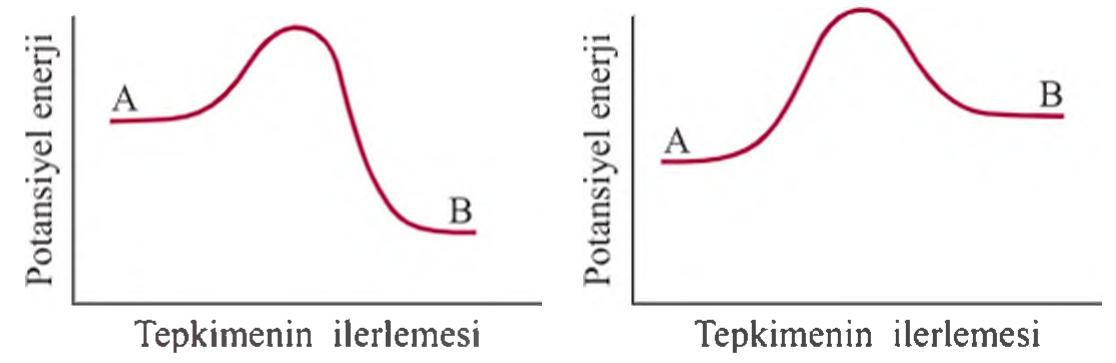
**14.108** Cıvanın  $26^\circ\text{C}$ 'deki buhar basıncı 0,0020 mmHg'dır. (a)  $\text{Hg}(s) \rightleftharpoons \text{Hg}(g)$  dengesi için  $K_p$  ve  $K_d$  değerlerini hesaplayınız. (b) Bir kimyager, uzunluğu 6,1 m, genişliği 5,3 m ve yüksekliği 3,1 m olan laboratuvar da bir termometreyi kırdığında yerde cıva serpintisi oluşuyor. Denge buharlaşan cıvanın kütlesini (gram) ve derişimini ( $\text{mg/m}^3$ ) hesaplayınız. Bu derişim güvenlik sınırı olan  $0,05 \text{ mg/m}^3$  değerini aşar mı? (Laboratuvardaki eşya ve diğer malzemelerin hacimlerini ihmal ediniz.)

**14.109**  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  gazları  $25^\circ\text{C}$ 'de hareketli pistonu olan bir silindirin içinde dengededir. Derişimler:  $[\text{NO}_2] = 0,0475 \text{ M}$ ,  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,487 \text{ M}$ 'dir. Gaz karışımının hacmi piston aşağıya bastırılarak sabit sıcaklıkta yarıya düşürülüyor. Denge yeniden kurulduğunda gazların derişimlerini hesaplayınız. Değişim gerçekleşikten sonra renk daha fazla koyulaşır mı yoksa açılır mı? [İpucu:  $\text{N}_2\text{O}_4$ 'ün  $\text{NO}_2$ 'ye ayrışması için  $K_d = 4,63 \times 10^{-3}$  tür.  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  renksiz ve  $\text{NO}_2(g)$  kahverengidir.]

**14.110** Bir öğrenci, içme suyu bulunduran bir bardağın içine birkaç buz küptü parçası koyuyor. Bir kaç da-

kika sonra buzların birbirine kaynaştığını fark ediyor. Ne olduğunu açıklayınız.

**14.111**  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  şeklinde verilen iki farklı türde tepkime için aşağıda verilen potansiyel enerji diyagramlarını dikkate alınız. Dengedeki sistem için her bir durumda aşağıdaki soruları cevaplayınız. (a) Katalizör ileri ve geri yöndeki tepkime hızlarını nasıl etkiler? (b) Katalizör tepken ve ürün enerjilerini nasıl etkiler? (c) Sıcaklıktaki bir artış denge sabitini nasıl etkiler? (d) Eğer katalizörün tek etkisi ileri ve geri yöndeki tepkimelerin aktifleşme enerjilerini düşürmekse, tepkime karışımına katalizör ilave edildiğinde denge sabitinin değişmeden kalacağını gösteriniz.



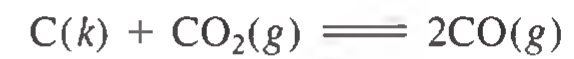
**14.112**  $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$  tepkimesi için  $375^\circ\text{C}$ 'de  $K_d = 0,83$ 'dür. 14,6 g  $\text{NH}_3$  4,00 L'lik bir kaba konulup  $375^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıyor. Dengeye ulaşıldığında, her üç gazın derişimini hesaplayınız.

**14.113** 1,0 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  havası boşaltılmış bir kaba konulup sabit sıcaklıkta dengeye gelmesi bekleniyor.



Tepkime karışımının ortalama mol kütlesi  $70,6 \text{ g/mol}$ 'dür. (a) Gazların mol kesirlerini hesaplayınız. (b) Toplam basınç 1,2 atm olduğunda tepkime için  $K_p$  nedir? (c) Aynı sıcaklıkta hacmi azaltarak basınç 4,0 atm'e çıkarıldığında mol kesirlerini hesaplayınız.

**14.114** Aşağıda verilen tepkime için  $727^\circ\text{C}$ 'de  $K_p = 1,9$ 'dur.



0,012 mol  $\text{CO}_2$  ve 0,025 mol  $\text{CO}$  elde edebilmek için tepkime sistemine ne kadar basınç uygulanmalıdır?

**14.115**  $\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons \text{C}(g)$  tepkimesi için ileri ve geri yöndeki hız sabitleri  $323 \text{ K}$ 'de sırasıyla  $3,6 \times 10^3 / \text{M s}$  ve  $8,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dir.  $P_A = 1,6 \text{ atm}$  ve  $P_B = 0,44 \text{ atm}$  basınçlar ile başlandığında bütün türlerin dengedeki basınçlarını hesaplayınız.

**14.116**  $\text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(g)$  için  $127^\circ\text{C}$ 'de  $K_p = 2,93$ 'dür. Başlangıçta 2,00 mol  $\text{PCl}_3$  ve 1,00 mol  $\text{Cl}_2$  vardır. Toplam basınç 2,00 atm olduğunda dengedeki gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.



- 14.117 Kapalı bir kapta gerçekleşen  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  arasındaki aşağıda verilen tepkimeyi dikkate alınız:

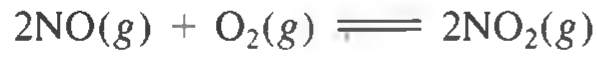


Başlangıçta 1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  vardır. Dengeye  $\alpha$  mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  ayrışıp  $\text{NO}_2$  oluşturuyor. (a)  $K_p$  için  $\alpha$  ve  $P$  cinsinden bir ifade türetiniz. (b)  $P$ 'deki artıştan dolayı dengedeki kaymayı belirlemenizde (a) şıkkında elde ettiğiniz ifade size nasıl yardımcı olabilir? Açıklamanız Le Châtelier ilkesi ile uyumakta mıdır?

- 14.118 Bir tepkimenin denge sabitinin sıcaklığa bağlılığı van't Hoff eşitliği ile verilir:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

Burada  $C$  bir sabittir. Aşağıdaki tepkimenin  $K_p$  denge sabitinin farklı sıcaklıklardaki değerleri çizelgede verilmiştir.



$K_p$	138	5.12	0.436	0.0626	0.0130
$T(K)$	600	700	800	900	1000

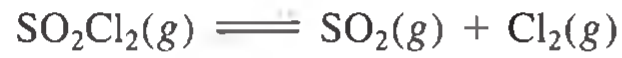
Tepkimenin  $\Delta H^\circ$  değerini grafiksel olarak belirleyiniz.

- 14.119 (a) Problem 14.118'deki van't Hoff eşitliğini kullanarak iki farklı sıcaklık için denge sabitlerini veren aşağıdaki ifadeyi türetiniz.

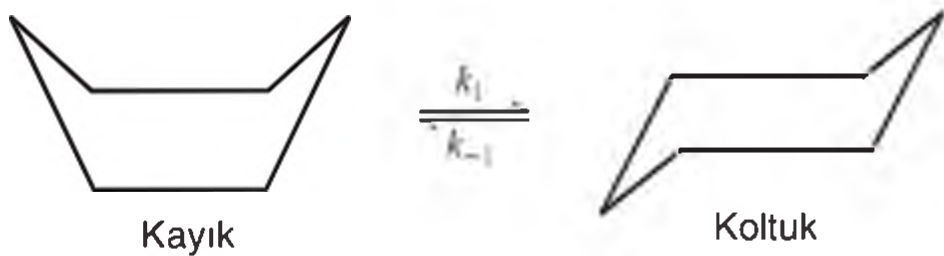
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bu eşitlik Le Châtelier ilkesi tarafından belirtilen sıcaklık ile dengedeki kaymayı nasıl destekler? (b) Suyun  $30^\circ\text{C}$ 'de buhar basıncı 31.82 mmHg ve  $50^\circ\text{C}$ 'de buhar basıncı 92.51 mmHg olduğuna göre, suyun molar buharlaşma ısısını hesaplayınız.

- 14.120 Aşağıda verilen tepkime için  $648\text{ K}$ 'de  $K_p = 2.05$ 'dir.  $9.00\text{ atm}$  sabit basınçta bir  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  numunesi bir kaba konulup  $648\text{ K}$ 'e ısıtılıyor. Dengeye gazların kısmi basınçlarını hesaplayınız.

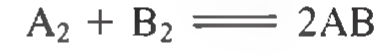


- 14.121 Sikloheksan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) için kayık ve koltuk konformasyonları aşağıdaki şekilde birbirine dönüştür:



Bu gösterimde H atomları gösterilmez ve her çizginin kesim noktasında bir C atomu olduğu kabul edilir. Dönüşüm her iki yönde de birinci derecedendir. Koltuk  $\rightarrow$  kayık dönüşümü için aktifleşme enerjisi  $41\text{ kJ/mol}$  frekans faktörü  $1.0 \times 10^{12}\text{ s}^{-1}$  ise,  $298\text{ K}$ 'de  $k_1$  değeri nedir?  $298\text{ K}$ 'de tepkimenin denge sabiti  $K_d = 9.83 \times 10^{-3}$  tür.

- 14.122 Sabit sıcaklıkta gerçekleşen aşağıdaki tepkimeyi dikkate alınız.



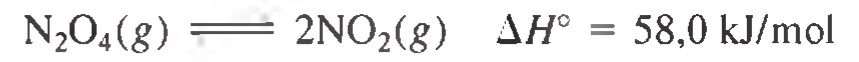
1 mol  $\text{A}_2$  ve 3 mol  $\text{B}_2$ 'nin karıştırılması dengede  $x$  mol  $\text{AB}$  oluşturur. 2 mol daha  $\text{A}_2$  ilavesi bir başka  $x$  mol daha  $\text{AB}$  oluşturur. Tepkime için denge sabitini hesaplayınız.

- 14.123 İyot karbon tetraklorürde ( $\text{CCl}_4$ ) suda olduğundan daha iyi çözünür.  $\text{I}_2$ 'nin iki faz arasındaki dağılımı için denge sabiti  $20^\circ\text{C}$ 'de 83'tür.



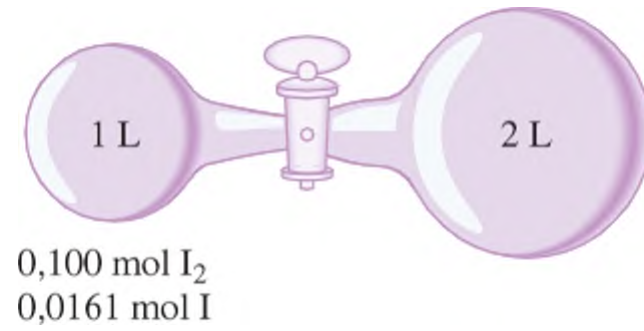
(a) Bir öğrenci  $0.032\text{ g}$   $\text{I}_2$  içeren  $0.200\text{ L}$  sulu çözeltiye  $0.030\text{ L}$   $\text{CCl}_4$  ilave ediyor. Karışım çalkalanıyor ve iki fazın ayrılmasına izin veriliyor. Sulu fazda kalan  $\text{I}_2$ 'nin kesrini hesaplayınız. (b) Öğrenci  $\text{I}_2$  ekstraksiyonunu bir başka  $0.030\text{ L}$   $\text{CCl}_4$  ile tekrar ediyor. Orijinal çözeltiden sulu fazda kalan  $\text{I}_2$  kesrini hesaplayınız. (c)  $0.060\text{ L}$   $\text{CCl}_4$  ile tek seferde yapılacak ekstraksiyondan elde edilecek sonuç ile (b) şıkkında elde edilen sonucu kıyaslayınız. Aradaki farkı yorumlayınız.

- 14.124 Aşağıda verilen denge sistemini dikkate alınız:



(a) Sabit sıcaklıkta tepkimeye giren sistemin hacmi değiştirilse,  $P$ 'ye karşı  $1/V$  grafiği nasıl olur? (İpucu: bak. Şekil 5.7.) (b) Sabit basınçta tepkimeye giren sistemin sıcaklığı değiştirilse,  $V$ 'ye karşı  $T$  grafiği nasıl olur? (İpucu: bak. Şekil 5.9.)

- 14.125  $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$  tepkimesi için  $1200^\circ\text{C}$ 'de denge sabiti  $K_d = 2.59 \times 10^{-3}$  tür. Aynı sıcaklıkta musluk açıldıktan ve sistem yeniden dengeye eriştikten sonra  $\text{I}_2$  ve  $\text{I}$  için yeni derişimleri hesaplayınız.

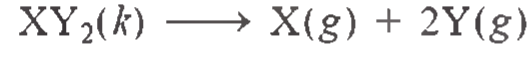




## Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

14.126 Suyun 60°C'de buhar basıncını hesaplayınız (bak. Problem 14.119).

14.127 Aşağıdaki kimyasal eşitlik uyarınca bir  $XY_2(k)$  bileşiği bozunarak  $X(g)$  ve  $Y(g)$  oluşturur:



0,01 mol  $XY_2(k)$  bileşiği 1 L'lik bir kaba konulup, ağzı kapatılıyor ve 500°C'ye ısıtılıyor. Tepkime dengeye ulaştığında bir miktar  $XY_2(k)$  kabın içinde kalıyor. Deney bu sefer 2 L'lik bir kap ile tekrarlanıyor ve denge kurulduktan sonra yine bir miktar  $XY_2(k)$  kapta kalıyor. Bu süreç her seferinde kabın hacmi iki katına çıkartılarak kap hacmi 16 L oluncaya dek tekrarlanıyor. Bu noktada, kap ve içindekiler 500°C'ye ısıtıldığında  $XY_2(k)$ 'nin 0,01 molünün tamamı üstte verilen tepkime uyarınca bozunuyor.

Tepkime için 500°C'deki  $K_d$  ve  $K_p$  değerlerini hesaplayınız.

14.128 Sayfa 653'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında verilen basit kimyasal dengeyi kullanarak şu sorunun cevabını tahmin ediniz: bir kişi deniz seviyesinden 2 km yukarıya çıktığında kanındaki hemoglobin, Hb, miktarı ne kadar artmalı ki vücudundaki  $HbO_2$  derişimi deniz seviyesindeki miktarı ile aynı olsun?

14.129 Aşağıdaki tepkime için denge sabiti 872 K'de  $K_p = 1.8 \times 10^{-4}$  ve 1173 K'de  $K_p = 0.048$ 'dir.



Bu verileri kullanarak  $I_2$  için bağlanma entalpisini hesaplayınız. (İpucu: Problem 14.119'daki van't Hoff eşitliğine bakınız.)

## Alistirmaların Cevapları

$$14.1 \ K_d = \frac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}; K_p = \frac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2} \quad 14.2 \ 2,2 \times 10^2$$

$$14.3 \ 347 \text{ atm} \quad 14.4 \ 1,2$$

$$14.5 \ K_d = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}; K_p = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4}$$

$$14.6 \ K_p = 0,0702; K_d = 6,68 \times 10^{-5}$$

$$14.7 \ (a) \ K_a = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}, (b) \ K_b = \frac{[O_3]^3}{[O_2]}; K_a = K_b^3$$

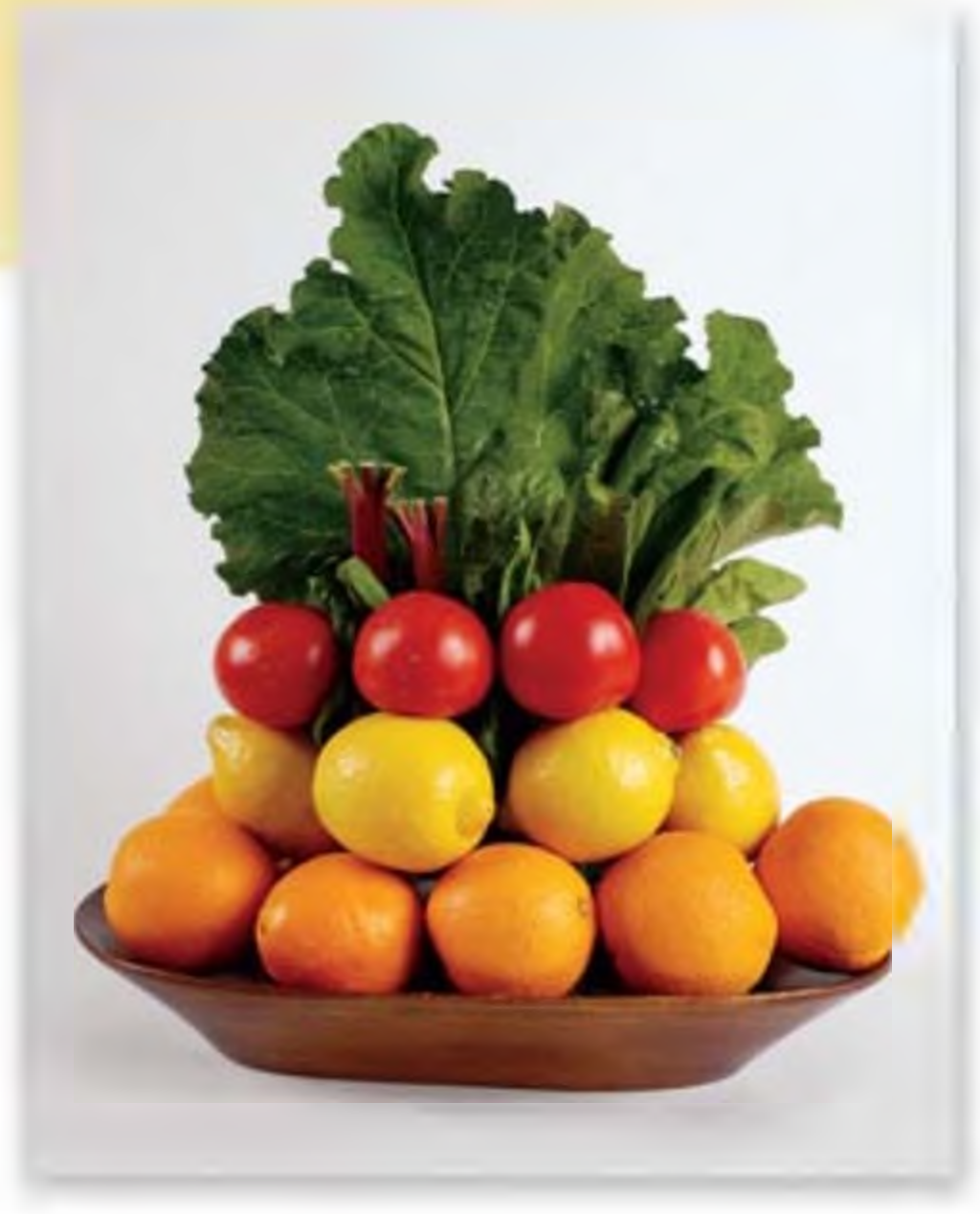
$$14.8 \ \text{Sağdan sola.} \quad 14.9 \ [HI] = 0.031 \ M, [H_2] = 4.3 \times 10^{-3} \ M, [I_2] = 4.3 \times 10^{-3} \ M \quad 14.10 \ [Br_2] = 0.065 \ M,$$

$$[Br] = 8.4 \times 10^{-3} \ M \quad 14.11 \ Q_p = 4.0 \times 10^5; \text{ net tepkime sağdan sola kayar.} \quad 14.12 \ \text{Soldan sağa.}$$

14.13 Denge (a) soldan sağa kayar. (b) soldan sağa kayar ve (c) sağdan sola kayar. (d) katalizörün denge üzerine bir etkisi yoktur.

# Bölüm 15

## Asitler ve Bazlar



Birçok organik asit bitki aleminde oluşur. Limon, portakal ve domates, vitamin C ( $C_6H_8O_6$ ) diye bilinen askorbik asit ve sitrik asit ( $C_6H_8O_7$ ) içerir. Işkın ve ıspanak okzalik asit ( $H_2C_2O_4$ ) içerir.

### Bölüm Başlıkları

- 15.1 Brønsted Asitleri ve Bazları
- 15.2 Suyun Asit–Baz Özellikleri
- 15.3 pH— Asitliğin Ölçüsti
- 15.4 Asitlerin ve Bazların Kuvveti
- 15.5 Zayıf Asitler ve İyonlaşma Sabitleri
- 15.6 Zayıf Bazlar ve İyonlaşma Sabitleri
- 15.7 Asit ve Eşlenik Bazların İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki
- 15.8 Diprotik ve Poliprotik Asitler
- 15.9 Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti
- 15.10 Tuzların Asit–Baz Özellikleri
- 15.11 Oksitlerin ve Hidroksitlerin Asit–Baz Özellikleri
- 15.12 Lewis Asitler ve Bazlar

### Toplu Bakış

- Bölüm 4’de verilen Brønsted asit ve baz tanımlarını, asit–baz eşlenik çiftleri açısından genişleterek başlayalım. (15.1)
- Sonra, suyun asit–baz özelliklerini inceleyelim ve suyun kendi kendine iyonlaşması ile oluşan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlar çarpımı sabitini tanımlayalım. (15.2)
- Asitlik ölçüsti olarak pH’yı tanımlayalım ve pOH ölçeğine giriş yapalım. Bir çözeltinin asitliğinin  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının bağıl derişimlerine bağı olduğunu kavrayalım. (15.3)
- Asitli ve bazlar, çözeltide iyonlaşma derecelerine bağı olarak, kuvvetli veya zayıf olarak sınıflandırılabilirler. (15.4)
- Bir zayıf asit çözeltisinin derişimi ve iyonlaşma sabitinden pH hesaplamasını öğrenelim. Zayıf bazlar için de benzer hesaplamaları yapmayı öğrenelim. (15.5 ve 15.6)
- Bir eşlenik asit baz çiftinin, asit ve baz iyonlaşma sabitlerinden önemli bir bağıntı türetilim. (15.7)
- Daha sonra iki protonlu ve çok protonlu asitleri öğrenelim. (15.8)
- Asit kuvveti ve molekül yapısı arasındaki ilişkiyi inceleyerek devam edelim. (15.9)
- Bir tuzu oluşturan anyon ve katyonların su ile tepkimelerini, asit ve baz iyonlaşmaları açısından inceleyelim. (15.10)
- Oksit ve hidroksitler asidik, bazik ve amfoterik olarak sınıflandırılabilirler. (15.11)
- Bu bölüm, Lewis asit ve Lewis bazlarının incelenmesi ile sona erer. Bir Lewis asiti, elektron alıcısı ve Lewis bazı elektron vericidir. (15.12)



**S**ulu çözeltilerde asit–baz tepkimeleri, kimyasal ve biyolojik sistemlerde yer alan en önemli süreçlerdendir. Asit ve bazların özelliklerinin incelendiği iki bölümden birincisi olan bu bölümde, asit ve bazların tanımları, pH ölçümü, zayıf asitler ve zayıf bazların iyonlaşması, asit kuvveti ve molekül yapısı arasındaki ilişki incelenecektir. Aynı zamanda, asit ve baz gibi davranabilen oksitler de bu bölümde yer alacaktır.

## 15.1 Brønsted Asit ve Bazlar

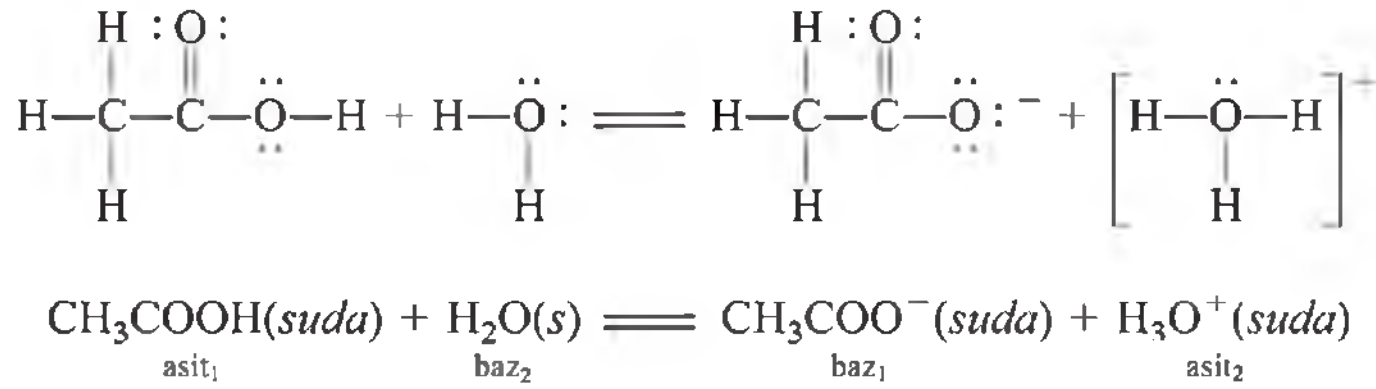
Bölüm 4’de Brønsted asidini proton verebilen bir madde ve Brønsted bazını ise proton alabilen bir madde olarak tanımlamıştık. Bu tanımlar, genel olarak asit ve bazların özelliklerinin ve tepkimelerinin öğrenilmesi için yararlıdır.

Asit ve bazların Brønsted tanımının bir uzantısı ise *eşlenik asit–baz çifti* kavramıdır. Bu kavram, *bir asit ve onun eşlenik bazı veya bir baz ve onun eşlenik asidi* olarak tanımlanabilir. Bir Brønsted asidinin eşlenik bazı, asitten bir proton uzaklaştırıldığı zaman geride kalan türdür. Tersine, eşlenik asit bir Brønsted bazına bir proton ilave edilmesi ile oluşur.

Her Brønsted asidi bir eşlenik baza, her Brønsted bazı da bir eşlenik asidine sahiptir. Örneğin, Cl<sup>-</sup> iyonu HCl asidinden oluşan eşlenik baz ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (hydronyum iyonu) H<sub>2</sub>O bazının eşlenik asididir.

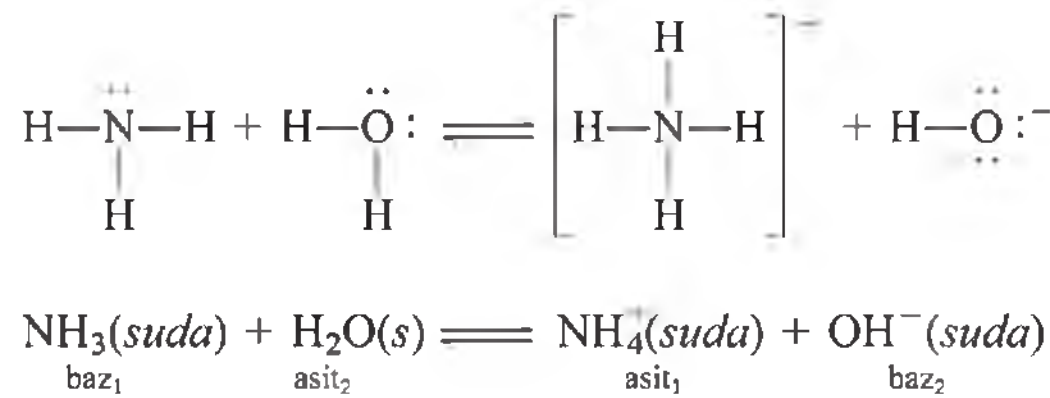


Benzer şekilde, asetik asidin iyonlaşması aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Alt indisler 1 ve 2, iki eşlenik asit–baz çiftini tanımlar. Yani, asetat iyonu (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), CH<sub>3</sub>COOH’in eşlenik bazıdır. HCl’nin iyonlaşması (bakınız Bölüm 4.3) ve CH<sub>3</sub>COOH’in iyonlaşması, herikiside Brønsted asit–baz tepkimelerine verilebilecek örneklerdir.

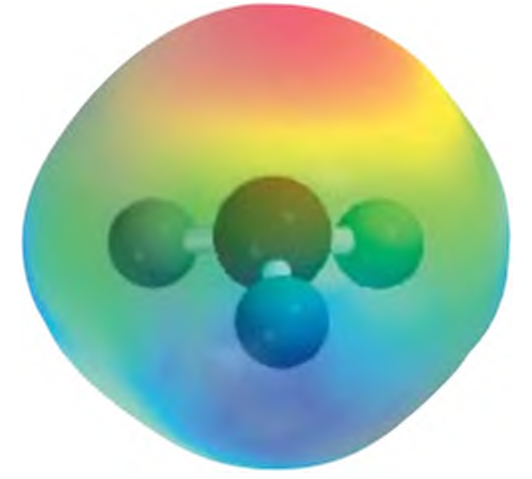
Amonyak proton alma yeteneğine sahip olduğundan, Brønsted bazı olarak sınıflandırılır.



Buna göre, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonu NH<sub>3</sub> bazının eşlenik asidi ve OH<sup>-</sup> iyonu H<sub>2</sub>O asidinin eşlenik bazıdır. Brønsted bazındaki H<sup>+</sup> iyonunu alabilecek olan atomun yalnız elektron çiftine sahip olması gerektiği unutulmamalıdır.

Bir asit–baz tepkimesinde eşlenik asit–baz çiftlerinin nasıl belirlendiği Örnek 15.1’de verilmektedir.

Eşlenik “bir araya gelmek” demektir.



Proton sulu çözeltide daima su molekülleri ile sarılır. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonu, hidratize bir protonun en basit formülüdür.



**Örnek 15.1**

Amonyak ve hidroflorik asidin sudaki tepkimesinde eşlenik asit–baz çiftlerini belirleyiniz.



**İzlenecek Yol** Eşlenik bazın, karşılık geldiği asidin formülüne göre bir eksik H atomu ve bir fazla negatif yük (ya da bir birim daha az pozitif yük) içerdiğini hatırlayınız.

**Çözüm**  $\text{NH}_3$  molekülü  $\text{NH}_4^+$  dan bir eksik H atomuna ve bir eksik pozitif yüke sahiptir.  $\text{F}^-$  iyonu  $\text{HF}$ ’den bir eksik H atomuna ve bir fazla negatif yüke sahiptir. Bu nedenle, eşlenik asit–baz çiftleri: (1)  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{NH}_3$  ile (2)  $\text{HF}$  ve  $\text{F}^-$  dir.

**Alıştırma** Aşağıdaki tepkime için eşlenik asit–baz çiftlerini belirleyiniz.



Berzer problem: 15.5.

**Kavramların Değerlendirilmesi**

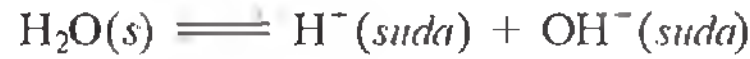
Aşağıdakilerden hangisi eşlenik asit–baz çiftini oluşturmaz?

(a)  $\text{HNO}_2$ – $\text{NO}_2^-$ . (b)  $\text{H}_2\text{CO}_3$ – $\text{CO}_3^{2-}$ . (c)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ – $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

Sulu çözeltide proton ya  $\text{H}^+$  ya da  $\text{H}_3\text{O}^+$  olarak gösterilir.  $\text{H}_3\text{O}^+$  gösterimi Brønsted asit–baz özelliklerinin incelenmesinde daha çok kullanılırken,  $\text{H}^+$  formülü, hidrojen iyonu derişimlerini ve denge sabitlerini içeren hesaplamalarda daha kullanışlıdır.

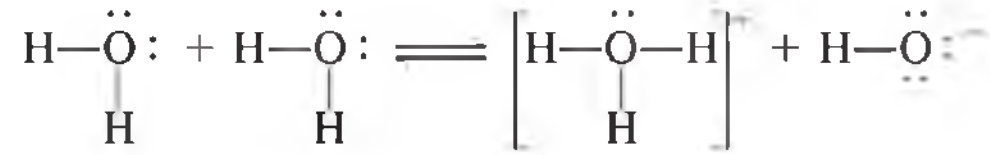
**15.2 Suyun Asit–Baz Özellikleri**

Su, bildiğimiz gibi eşsiz bir çözücüdür. Suyun önemli özelliklerinden biri onun asit veya baz olarak davranabilme yeteneğidir. Su,  $\text{HCl}$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gibi asitlerle tepkimelerinde baz olarak davranırken,  $\text{NH}_3$  gibi bazlarla tepkimelerinde ise asit olarak davranır. Su çok zayıf bir elektrolittir ve bu nedenle elektrik iletkenliği zayıftır, ancak az da olsa iyonlaşır.



Çeşme suyu ve yeraltı suyu kaynakları, bir çok çözünmüş iyon içerdiklerinden, elektrikli iletirler.

Bu tepkime bazen suyun *kendi kendine iyonlaşması* olarak adlandırılır. Brønsted tanım gereğince, suyun asit–baz özelliklerini tanımlamak için, iyonlaşmasını aşağıdaki gibi gösteririz (Şekil 15.1’e de bakınız):



veya



Eşlenik asit–baz çiftleri: (1)  $\text{H}_2\text{O}$  (asit) ve  $\text{OH}^-$  (baz) ve (2)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (asit) ve  $\text{H}_2\text{O}$  (baz)’dır.

**Suyun İyon Çarpımı**

Asit–baz tepkimelerinin incelenmesinde hidrojen iyonu derişimi analıtar bir rol oynar ve sahip olduğu değer çözeltinin asitliğini ya da bazlığını gösterir. Su moleküllerinin

Saf suda,  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$  olduğunu hatırlayınız (bakınız s.585).



**Şekil 15.1** Hidronyum ve hidroksil iyonlarının oluşması için iki su molekülü arasındaki tepkime.

sadece çok küçük bir kesri iyonlaştığından, suyun derişimini  $[H_2O]$  hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle, Eşitlik 5.1'e göre suyun iyonlaşması için denge sabiti şöyle yazılır:

$$K_d = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidratize protonu göstermek için  $H^+$  (suda) ve  $H_3O^+$  (suda) birbirlerinin yerine kullanılabilir. Bu nedenle, suyun iyonlaşma denge sabiti aşağıdaki gibide ifade edilebilir:

$$K_d = [H^+][OH^-]$$

Yukarıdaki denge sabitinin suyun kendi kendine iyonlaşmasını ifade ettiğini göstermek için,  $K_d$  yerine  $K_{su}$  yazabiliriz.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \quad (15.2)$$

$K_{su}$ , suyun iyon çarpımı sabiti olup, belirli bir sıcaklıkta  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının molar derişimlerinin çarpımıdır.

25°C'de saf suda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimleri eşit olup  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$  ve  $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$  olarak bulunur. Böylece, Eşitlik 15.2'den, 25°C'de

$$K_{su} = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

olur. Saf suda veya çözölmüş türleri içeren sulu bir çözeltisinde aşağıdaki bağıntı 25°C'de daima sabittir:

$$K_{su} = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (15.3)$$

$[H^+] = [OH^-]$  olduğunda, sulu çözelti nötrdür. Asidik bir çözeltide  $H^+$  iyonlarının aşırısı vardır ve  $[H^+] > [OH^-]$ 'dir. Bazik bir çözeltide ise hidroksit iyonlarının aşırısı vardır ve buna göre  $[H^+] < [OH^-]$  dir. Pratikte, bir çözeltideki  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının derişimlerini değiştirebiliriz. Ancak,  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının derişimlerini birbirinden bağımsız olarak değiştiremeyiz. Örneğin çözeltiyi  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-6} M$  olacak şekilde ayarlarsak, buna göre  $OH^-$  derişimi şöyle değişecektir:

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-6}} = 1,0 \times 10^{-8} M$$

Örnek 15.2'de Eşitlik 15.3'ün uygulaması verilmektedir.

### Örnek 15.2

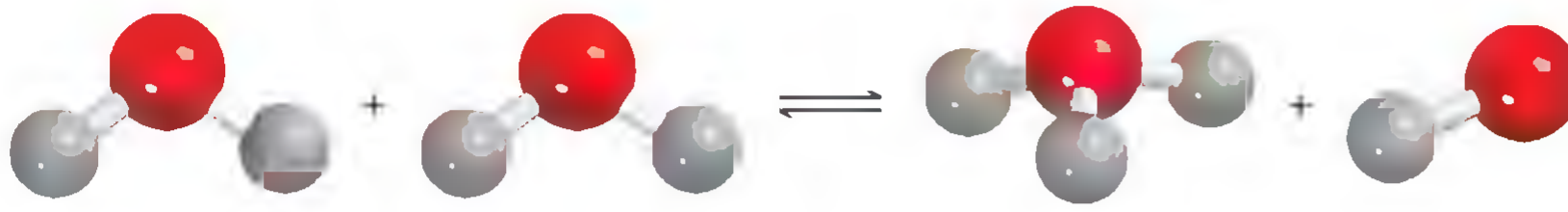
Evlerde kullanılan bir amonyak temizleme çözeltisinde,  $OH^-$  iyonlarının derişimi  $0,0025 M$  dir. Bu çözeltideki  $H^+$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Bize  $OH^-$  iyonlarının derişimi veriliyor ve  $[H^+]$  miktarını hesaplamamız isteniyor. Su veya bir sulu çözeltide  $[H^+]$  ve  $[OH^-]$  arasındaki bağıntı, suyun iyon çarpımı yani  $K_{su}$  ile verilir [Eşitlik (15.3)].

(Devamı)

Eğer bir litre sudan saniyede rastgele 10 tanecik ( $H_2O$ ,  $H^+$  veya  $OH^-$ ) alıp inceleyecek olsaydınız, bir  $H^+$  iyonunu bulmak için hiç durmadan iki yıl çalışmanız gerekecekti.





**Şekil 15.1** Hidronyum ve hidroksil iyonlarının oluşması için iki su molekülü arasındaki tepkime.

sadece çok küçük bir kesri iyonlaştığından, suyun derişini  $[H_2O]$  hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle, Eşitlik 5.1'e göre suyun iyonlaşması için denge sabiti şöyle yazılır:

$$K_d = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidratize protonu göstermek için  $H^+$ (suda) ve  $H_3O^+$ (suda) birbirlerinin yerine kullanılabilir, suyun iyonlaşma denge sabiti aşağıdaki gibide ifade edilebilir:

$$K_d = [H^+][OH^-]$$

Yukarıdaki denge sabitinin suyun kendi kendine iyonlaşmasını ifade ettiğini göstermek için,  $K_d$  yerine  $K_{su}$  yazabiliriz.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \quad (15.2)$$

$K_{su}$ , suyun iyon çarpımı sabiti olup, belirli bir sıcaklıkta  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının molar derişimlerinin çarpımıdır:

25°C'de saf suda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimleri eşit olup  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$  ve  $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$  olarak bulunur. Böylece, Eşitlik 15.2'den, 25°C'de

$$K_{su} = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

olur. Saf suda veya çözölmüş türleri içeren sulu bir çözeltisinde aşağıdaki bağıntı 25°C'de daima sabittir:

$$K_{su} = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (15.3)$$

$[H^+] = [OH^-]$  olduğunda, sulu çözelti nötrdür. Asidik bir çözeltide  $H^+$  iyonlarının aşırısı vardır ve  $[H^+] > [OH^-]$ 'dir. Bazik bir çözeltide ise hidroksit iyonlarının aşırısı vardır ve buna göre  $[H^+] < [OH^-]$  dir. Pratikte, bir çözeltideki  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının derişimlerini değiştirebiliriz. Ancak,  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının derişimlerini birbirinden bağımsız olarak değiştiremeyiz. Örneğin çözeltiyi  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-6} M$  olacak şekilde ayarlarsak, buna göre  $OH^-$  derişimi şöyle değişecektir:

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-6}} = 1,0 \times 10^{-8} M$$

Örnek 15.2'de Eşitlik 15.3'ün uygulaması verilmektedir.

### Örnek 15.2

Evlerde kullanılan bir amonyak temizleme çözeltisinde,  $OH^-$  iyonlarının derişimi 0,0025 M'dir. Bu çözeltideki  $H^+$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Bize  $OH^-$  iyonlarının derişimi veriliyor ve  $[H^+]$  miktarını hesaplamamız isteniyor. Su veya bir sulu çözeltide  $[H^+]$  ve  $[OH^-]$  arasındaki bağıntı, suyun iyon çarpımı yani  $K_{su}$  ile verilir [Eşitlik (15.3)].

(Devamı)

Eğer bir litre sudan saniyede rastgele 10 tanecik ( $H_2O$ ,  $H^+$  veya  $OH^-$ ) alıp inceleyecek olsaydınız, bir  $H^+$  iyonunu bulmak için hiç durmadan iki yıl çalışmanız gerekecekti.



**Şekil 15.1** Hidronyum ve hidroksil iyonlarının oluşması için iki su molekülü arasındaki tepkime.

sadece çok küçük bir kesri iyonlaştığından, suyun derişimini  $[H_2O]$  hemen hemen değişmeden kalır. Bu nedenle, Eşitlik 5.1'e göre suyun iyonlaşması için denge sabiti şöyle yazılır:

$$K_d = [H_3O^+][OH^-]$$

Hidratize protonu göstermek için  $H^+$  (*suda*) ve  $H_3O^+$  (*suda*) birbirlerinin yerine kullanılabilirdiğinden, suyun iyonlaşma denge sabiti aşağıdaki gibide ifade edilebilir:

$$K_d = [H^+][OH^-]$$

Yukarıdaki denge sabitinin suyun kendi kendine iyonlaşmasını ifade ettiğini göstermek için,  $K_d$  yerine  $K_{su}$  yazabiliriz.

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \quad (15.2)$$

$K_{su}$ , *suyun iyon çarpımı sabiti* olup, belirli bir sıcaklıkta  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının molar derişimlerinin çarpımıdır:

25°C'de saf suda  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimleri eşit olup  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$  ve  $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7} M$  olarak bulunur. Böylece, Eşitlik 15.2'den, 25°C'de

$$K_{su} = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

olur. Saf suda veya çözölmüş türleri içeren sulu bir çözeltisinde aşağıdaki bağıntı 25°C'de daima sabittir:

$$K_{su} = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (15.3)$$

$[H^+] = [OH^-]$  olduğunda, sulu çözelti nötrdür. Asidik bir çözeltide  $H^+$  iyonlarının aşırısı vardır ve  $[H^+] > [OH^-]$ 'dir. Bazik bir çözeltide ise hidroksit iyonlarının aşırısı vardır ve buna göre  $[H^+] < [OH^-]$  dir. Pratikte, bir çözeltideki  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının derişimlerini değiştirebiliriz. Ancak,  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının derişimlerini birbirinden bağımsız olarak değiştiremeyiz. Örneğin çözeltiyi  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-6} M$  olacak şekilde ayarlarsak, buna göre  $OH^-$  derişimi şöyle değişecektir:

$$[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-6}} = 1,0 \times 10^{-8} M$$

Örnek 15.2'de Eşitlik 15.3'ün uygulaması verilmektedir.

### Örnek 15.2

Evlerde kullanılan bir amonyak temizleme çözeltisinde,  $OH^-$  iyonlarının derişimi  $0,0025 M$  dir. Bu çözeltideki  $H^+$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Bize  $OH^-$  iyonlarının derişimi veriliyor ve  $[H^+]$  miktarını hesaplamamız isteniyor. Su veya bir sulu çözeltide  $[H^+]$  ve  $[OH^-]$  arasındaki bağıntı, suyun iyon çarpımı yani  $K_{su}$  ile verilir [Eşitlik (15.3)].

(Devamı)

Eğer bir litre sudan saniyede rastgele 10 tanecik ( $H_2O$ ,  $H^+$  veya  $OH^-$ ) alıp inceleyecek olsaydınız, bir  $H^+$  iyonunu bulmak için hiç durmadan iki yıl çalışmanız gerekecekti.



**Çözüm** Eşitlik 15.3'ü yeniden düzenlersek;

$$[H^+] = \frac{K_{su}}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0025} = 4,0 \times 10^{-12} M$$

**Kontrol** Amonyakın su ile tepkimesi sonunda  $[H^+] < [OH^-]$  olduğundan, daha önceki bilgilerimizden de tahmin edeceğimiz gibi amonyak çözeltisi baziktir.

**Alıştırma** Hidrojen iyonu derişimini  $1,3 M$  olan bir HCl çözeltisindeki  $OH^-$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.

Berzer problemler: 15.15, 15.16.

Derişik asit çözeltilerinin pH'sı negatif olabilir. Örneğin  $2,0 M$  HCl çözeltisinin pH'sı yaklaşık  $-0,30$ 'dur.

### 15.3 pH—Asitliğin Ölçümü

Sulu çözeltelerde  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimleri genellikle çok küçük sayılardır ve bunlarla işlem yapılması oldukça güçtür. Bu nedenle 1909'da Danimarkalı biyokimyacı Soren Sorensen<sup>1</sup> pH olarak adlandırılan daha pratik bir ölçümü önermiştir. Buna göre, bir çözeltinin *pH*'sı *hidrojen iyonu derişiminin (mol/L olarak) negatif logaritması* olarak tanınlanır:

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{ya da} \quad pH = -\log [H^+] \quad (15.4)$$

Eşitlik 15.4, ortam asitliğini kolay ve uygun sayılarla vermek için tasarlanmış basit bir ifadedir. Negatif logaritma bize pH için pozitif bir sayı bulmamızı sağlar. Aksi takdirde pH, oldukça sık kullanılan  $[H^+]$ 'nin küçük değerlerinde negatif olacaktır. Ayrıca, Eşitlik 15.4'deki  $[H^+]$  terimi, birimlerin logaritmasını alamayacağımız için, hidrojen iyonu derişimini sadece *sayısal olarak* içermektedir. Yani, denge sabitinde olduğu gibi, bir çözeltinin pH'sı birimsiz bir niceliktir.

pH, hidrojen iyonu derişimini ifade etmenin basit bir yolu olduğundan, asidik ve bazik çözelti 25°C'de pH değerlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

Asidik çözelti:  $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7} M$ ,  $pH < 7,00$

Bazik çözelti:  $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7} M$ ,  $pH > 7,00$

Nötral çözelti:  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$ ,  $pH = 7,00$

$[H^+]$  azaldıkça pH'nın arttığına dikkat ediniz.

Bazen bize bir çözeltinin pH değeri verilebilir ve  $H^+$  iyon derişimini hesaplamamız istenebilir. Bu durumda, aşağıda verildiği gibi Eşitlik 15.4'ün antilogaritmasını almanız gerekir.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \text{ya da} \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad (15.5)$$

Aslında, yukarıda gösterilen pH tanımı veya daha önceki bölümlerde tartışılan çözelti derişimleri (molarite veya molalite), tüm çözelti ın ideal oldukları varsayımına dayandıklarından, gerçek çözelti ılde tam anlamıyla geçerli olmayabilir. Gerçek çözelti ılde, iyon çifti oluşumu ve diğer moleküllerarası etkileşimler, çözeltideki türlerin gerçek derişimlerini etkileyebilir. Bu durum, Bölüm 5'de tartışılan ideal gaz ve

<sup>1</sup>Soren Peer Lauritz Sorensen (1868–1939), Danimarkalı Biyokimyacı. Sorensen başlangıçta  $p_H$  sembolünü kullandı ve bunu  $p$  diye "hidrojen iyonu kuvveti" (Wasserstoffi onexponent) adlandırdı;  $p$  sembolü Almanca "Potenz", Fransızca "puissance" ve İngilizce "power" yani kuvvet, anlamındadır. Şimdi *pH* sembolü olarak yazmak yaygın bir durumdur.



**Şekil 15.2** pH metre bir çözeltinin pH'sını ölçmek için laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılır. Çoğu pH metreler 1'den 14'e kadar değişen eşele sahip olmalarına karşın, pH değerleri gerçekte 1'den az ve 14'den fazla olabilir.

gerçek gazların davranışı arasındaki ilişkiye benzetilebilir. Ölçülen gaz basıncı, mevcut gazın türü, miktarı, sıcaklık ve hacmine bağlı olarak, ideal gaz eşitliği kullanarak hesaplanandan farklıdır. Benzer şekilde, bir çözünenin gerçek ya da “etkin” derişimi, çözeltide gerçekte bilinen miktarından farklı olabilir. İdeal gaz ve ideal olmayan gaz davranışı arasındaki farklılıkları gidermek için van der Waals ya da diğer eşitliklerin kullanılması gibi, gerçek çözeltilerde *derişim* yerine *etkinlik* terimi alınmalıdır.

Derişim yerine *etkinlik* (aktivite), yani etkin derişimi koyarsak, pH tanımını kesin anlamda aşağıdaki gibi yazılmalıdır.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (15.6)$$

Burada  $a_{\text{H}^+}$ ,  $\text{H}^+$  iyonunun etkinliğidir. Bölüm 14'de belirtildiği gibi (bakınız s. 629), ideal çözelti için etkinlik sayısal olarak derişime eşittir. Gerçek çözeltiler için, etkinlik bazen kayda değer şekilde derişimden farklıdır. Çözünenin derişimi bilindiğinde, etkinliğini hesaplamak için termodinamiğe dayalı güvenilir yöntemler mevcuttur. Ancak bunun ayrıntıları, bu kitabın amacının dışındadır. Seyreltik çözeltiler hariç, ölçülen pH Eşitlik 15.4'den hesaplanan ile tamamen aynı değildir. Çünkü,  $\text{H}^+$  iyonunun molar derişimi etkinliğine tam olarak eşit değildir. Biz pH hesaplamalarında pratik olarak derişim kullanmaya devam edeceğiz, ancak bunu yaparken gerçekte bu pH değerlerinin sadece yaklaşık olduğunu, tam ve kesin bir değeri ifade etmediğini de bilmemiz gerekir.

Laboratuvarlarda, bir çözeltinin pH'sı pH metre ile ölçülür (Şekil 15.2). Çizelge 15.1'de yaygın olan çok sayıda sıvının pH değerleri vermektedir. Görüldüğü gibi, vücut sıvılarının pH'sı kullanıldığı yere ve işlevine bağlı olarak büyük oranda değişir. Mide suyunun düşük pH'sı (yüksek asitlik) sindirimi kolaylaştırırken, buna göre daha yüksek olan kanın pH değeri, oksijen taşınması için gereklidir. Bu pH'ya bağlı işlevler, bu bölümde ve Bölüm 16'da “Kimya İşbaşında” isimli okuma parçalarında yer alacaktır.

Bir çözeltinin hidroksit iyonu derişiminin negatif logaritması kullanılarak, pH eşeline benzer bir pOH eşeli oluşturulabilir. Buna göre pOH,

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (15.7)$$

olarak yazılabilir. Eğer bir çözeltinin pOH değeri verilir ve buna bağlı olarak  $\text{OH}^-$  iyon derişiminin hesaplanması istenirse, Eşitlik 15.7'nin antilogaritması alınır.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (15.8)$$

**Çizelge 15.1**

Bazı yaygın akışkanların pH'ları

Örnek	pH Değeri
Midedeki gastrik sıvı	1,0–2,0
Limon suyu	2,4
Sirke	3,0
Greyfurt suyu	3,2
Portakal suyu	3,5
İdrar	4,8–7,5
Hava ile temas eden su*	5,5
Tükürük	6,4–6,9
Süt	6,5
Saf su	7,0
Kan	7,35–7,45
Gözyaşı	7,4
Magnezya sütü	10,6
Evde kullanılan amonyak	11,5

\*Su uzun süre havaya maruz kaldığında,  $\text{CO}_2$  soğurur ve karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) oluşur.



25°C’de suyun iyon-çarpımı sabitini tekrar gözden geçirelim:

$$[H^+][OH^-] = K_{su} = 1,0 \times 10^{-14}$$

Eşitliğin her iki tarafının negatif logaritması alındığında,

$$\begin{aligned} -(\log [H^+] + \log [OH^-]) &= -\log (1,0 \times 10^{-14}) \\ -\log [H^+] - \log [OH^-] &= 14,00 \end{aligned}$$

elde ederiz. pH ve pOH tanımlarından

$$pH + pOH = 14,00 \quad (15.9)$$

elde ederiz. Eşitlik 15.9 bize  $H^+$  iyonu derişimini ve  $OH^-$  iyonu derişimini arasındaki bağıntıyı ifade eden bir diğer eşitliği vermiş olur.

Bundan sonraki Örnek15.3, Örnek 15.4 ve Örnek 15.5’deki işlemler pH gerektiren hesaplamaları içermektedirler.

### Örnek 15.3

Bir şarap şişesindeki  $H^+$  iyonlarının derişimi şişenin mantarı açıldıktan sonra  $3,2 \times 10^{-4} M$  bulunmuştur. Sadece yarısı tüketildikten sonra diğer yarısı bir ay boyunca açık havada bekletilmiş ve hidrojen iyonu derişiminin  $1,0 \times 10^{-3} M$  olduğu bulunmuştur. Bu iki durum için pH’ları hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Bize  $H^+$  iyonu derişimi veriliyor ve çözeltinin pH’sının hesaplanması isteniyor. Peki, pH’nın tanımı nedir?

**Çözüm** Eşitlik 15.4’e göre,  $pH = -\log [H^+]$ ’dır. Şişe ilk açıldığı anda  $[H^+] = 3,2 \times 10^{-4} M$  olup bu değer Eşitlik 15.4’de yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} pH &= -\log [H^+] \\ &= -\log (3,2 \times 10^{-4}) = 3,49 \end{aligned}$$

İkinci durumda ise,  $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3} M$

$$pH = -\log (1,0 \times 10^{-3}) = 3,00$$

**Yorum** Hidrojen iyonu derişimindeki artış (veya pH’daki azalma), büyük olasılıkla oksijen molekülü varlığında bir miktar alkolün (etanol) asetik aside dönüşme tepkimesinin bir sonucudur.

**Alıştırma** Nitrik asit ( $HNO_3$ ), gübre, boya, ilaç ve patlayıcıların üretiminde kullanılır.  $0,76 M$  hidrojen iyonu derişimine sahip olan bir  $HNO_3$  çözeltisinin pH’sını hesaplayınız.

pH sadece iki anlamlı rakam ile verir. 3,49’da ondalığın sağındaki iki rakam, orijinal sayıda da iki anlamlı rakamın olduğunu gösterir (Bakınız Ek 4).

Berzer problemler: 15.17, 15.18.

### Örnek 15.4

Birleşik Devletlerin kuzeydoğusundaki bir bölgeden toplanan yağmur suyunun pH’sı 4.82 olarak ölçülmüştür. Yağmur suyunun  $H^+$  iyonu derişimini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Burada bir çözeltinin pH’sı verilmekte ve onun  $[H^+]$  derişiminin hesaplanması istenmektedir.  $pH = -\log [H^+]$  olarak tanımlandığından,  $[H^+]$  derişimini pH’nın antilogaritması alınarak yani Eşitlik 15.5’de gösterildiği gibi  $[H^+] = 10^{-pH}$  eşitliği ile bulunabilir.

(Devamı)



**Çözüm** Eşitlik 15.4'den

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4,82$$

Böylece,

$$\log [\text{H}^+] = -4,82$$

$[\text{H}^+]$  değerini hesaplamak için  $-4,82$ 'nin antilogaritmasını almanız gerekir.

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,82} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

buhurur.

**Kontrol** pH 4 ve 5 arasında olduğu için,  $\text{H}^+$  derişiminin  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  ve  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  arasında olacağını tahmin edebiliriz. Bu nedenle, cevap mantıklıdır.

**Aıştırma** Bir portakal suyunun pH'sı 3,33'dür.  $\text{H}^+$  iyon derişimini hesaplayınız.

Hesap makinaları INV log veya  $10^x$  olarak gösterilen antilog fonksiyonuna sahiptir.

Benzer problem: 15.19.

### Örnek 15.5

Bir NaOH çözeltisinde  $[\text{OH}^-] = 2,9 \times 10^{-4} \text{ M}$  dır. Çözeltinin pH'sını hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Bu problemin çözümü iki basamak içerir. Önce, Eşitlik 15.7'yi kullanarak pOH değerini hesaplamamız gerekir. Daha sonra, çözeltinin pH'sını hesaplamak için Eşitlik 15.9' u kullanırız.

**Çözüm** Eşitlik 15.7' yi kullanırız:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\ &= -\log (2,9 \times 10^{-4}) \\ &= 3,54 \end{aligned}$$

Şimdi Eşitlik 15.9'u kullanırız:

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= 14,00 \\ \text{pH} &= 14,00 - \text{pOH} \\ &= 14,00 - 3,54 = 10,46 \end{aligned}$$

Bir diğer çözüm yolunda ise,  $[\text{H}^+]$  derişimini hesaplamak için suyun iyon çarpımı sabitini,  $K_{\text{su}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  eşitliğini kullanabiliriz. Sonra  $[\text{H}^+]$ 'den pH'yı hesaplayabiliriz. Soruyu bu yöntemle de çözümler.

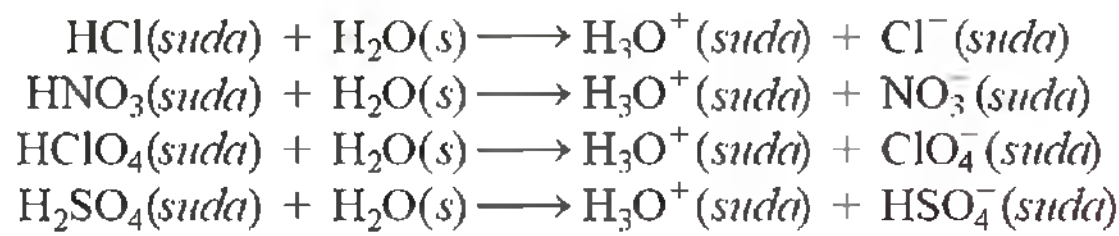
**Kontrol** Sorunun cevabı çözeltinin bazık olduğunu gösterir ( $\text{pH} > 7$ ). Bu sonuç, bir baz olan NaOH çözeltisi için mantıklıdır.

**Aıştırma** Bir kan örneğinin  $\text{OH}^-$  iyonu derişimi  $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  dır. Kanın pH'sı nedir?

Benzer problem: 15.18.

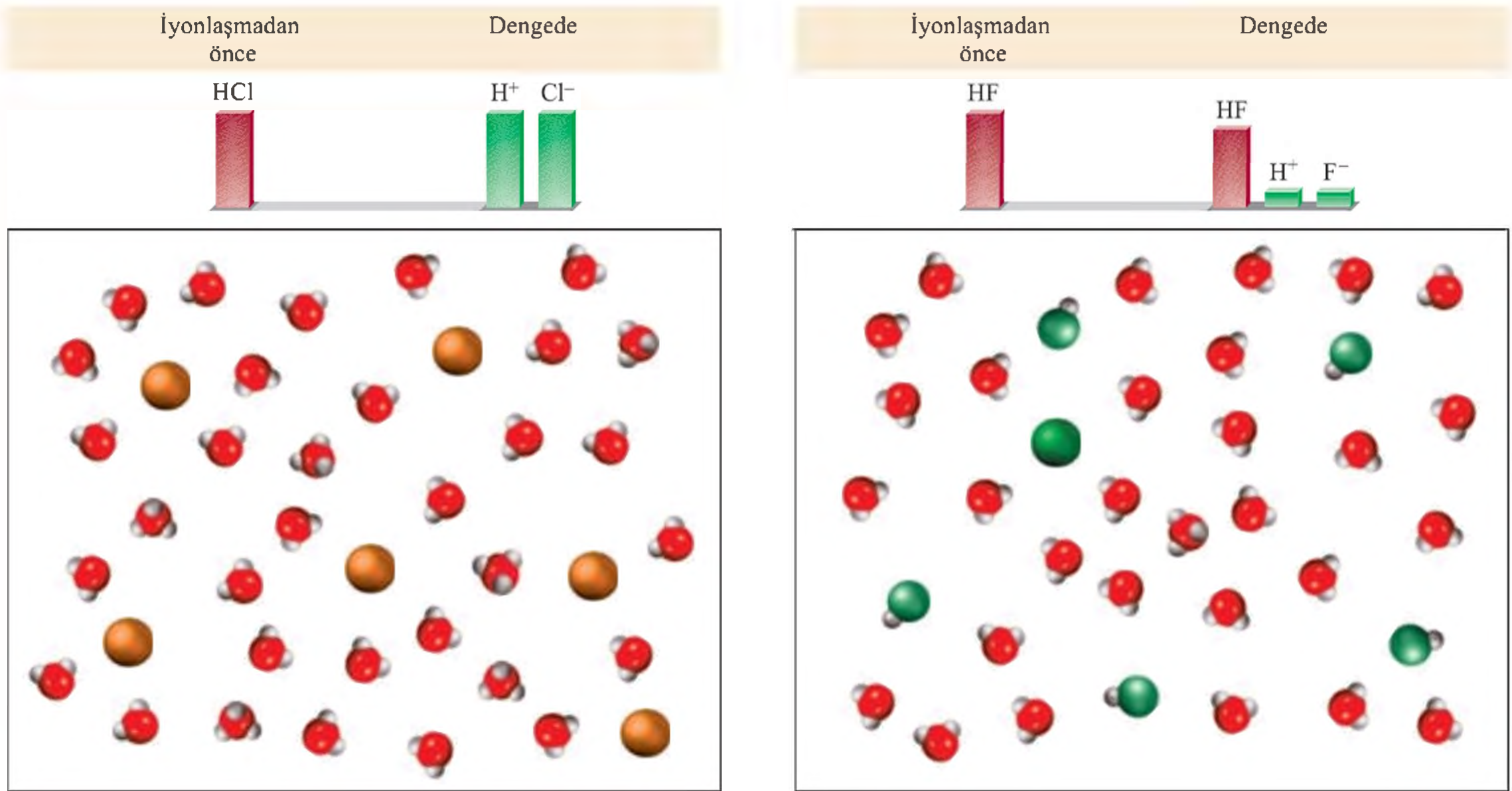
## 15.4 Asit ve Bazların Kuvveti

**Kuvvetli asitler**, suda tam olarak iyonlaştığı kabul edilen kuvvetli elektrolitlerdir (Şekil 15.3). Kuvvetli asitlerin çoğu inorganik asitlerdir: hidroklorik asit (HCl), nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ ) ve sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Gerçekte, hiçbir asidin suda tam olarak iyonlaşmadığı bilinir.

**Animasyon**  
Kuvvetli ve Zayıf Asitlerin Ayrışması



**Şekil 15.3** HCl gibi kuvvetli bir asit (solda) ile HF gibi zayıf bir asidin (sağda) iyonlaşma dereceleri. Başlangıçta, 6 HCl ve 6 HF molekülü vardı. Kuvvetli asidin çözeltide tam olarak iyonlaştığı kabul edilir. Proton, çözeltide hidronyum iyonu ( $H_3O^+$ ) olarak bulunur.

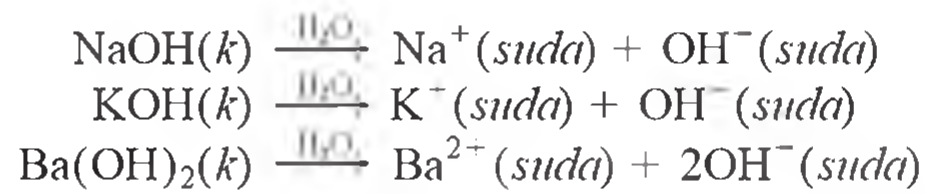


Zn metalinin HCl ile (kuvvetli asit, solda) şiddetli bir tepkime verirken, aynı derişimdeki  $CH_3COOH$  ile (zayıf asit, sağda) zayıf bir tepkime verir. Çünkü HCl çözeltisinde daha fazla  $H^+$  iyonları vardır.

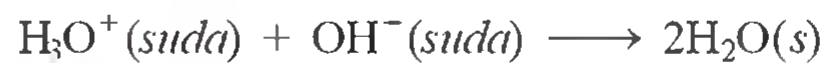
$H_2SO_4$  iki protonlu bir asit olup, burada iyonlaşmanın sadece birinci basamağını göstereceğiz. Kuvvetli asit çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit molekülü içermezler.

Asitlerin çoğu suda kısmen iyonlaşabilen **zayıf asitlerdir**. Zayıf asitlerin sulu çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit moleküllerini,  $H_3O^+$  iyonlarını ve eşlenik bazı içerirler. Hidroflorik asit (HF), asetik asit ( $CH_3COOH$ ) ve amonyum iyonu ( $NH_4^+$ ), zayıf asitlere örnek olarak gösterilebilirler. Zayıf asitlerin kısmen iyonlaşması iyonlaşma denge sabitleri ile ilgili olup, bir sonraki Kesimde incelenecektir.

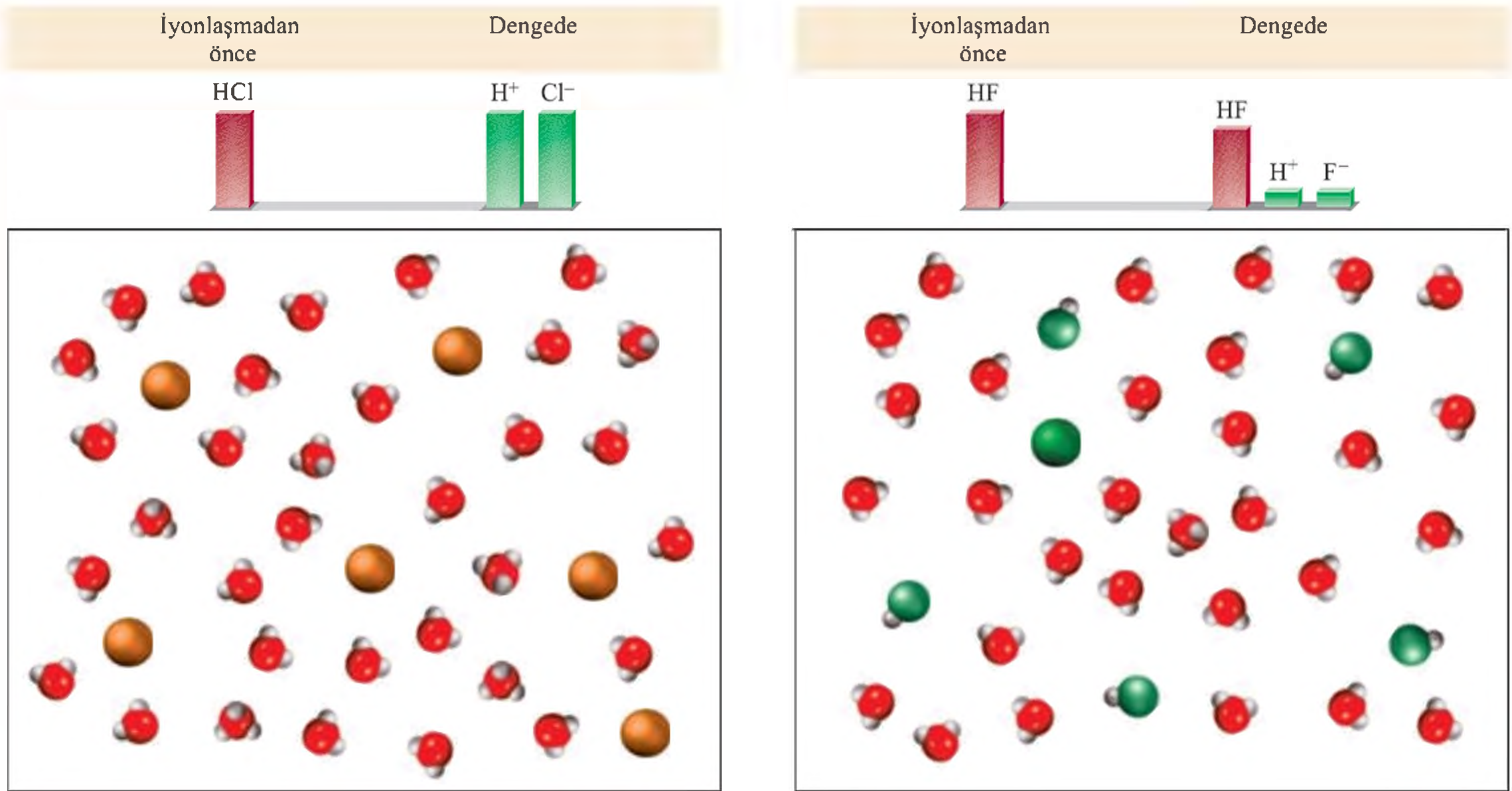
Kuvvetli asitler gibi, **kuvvetli bazlar** da suda tam olarak iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir. Alkali metallerin ve bazı toprak alkali metallerin hidroksitleri kuvvetli bazlardır. Alkali metal hidroksitlerinin tamamı suda çok çözünür. Toprak alkali hidroksitlerinden  $Be(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  suda çok az çözünürken,  $Ca(OH)_2$  ve  $Sr(OH)_2$  az çözünür,  $Ba(OH)_2$  ise çok çözünür. Kuvvetli bazlara verilebilecek olan bazı örnekler aşağıdadır:



Yukarıda tepkimeleri verilen metal hidroksitleri proton alamadıkları için Brønsted bazı değildir. Ancak, iyonlaştıklarında oluşan hidroksit iyonu ( $OH^-$ ) proton alabildiğinden Brønsted bazıdır:







**Şekil 15.3** HCl gibi kuvvetli bir asit (solda) ile HF gibi zayıf bir asidin (sağda) iyonlaşma dereceleri. Başlangıçta, 6 HCl ve 6 HF molekülü vardı. Kuvvetli asidin çözeltide tam olarak iyonlaştığı kabul edilir. Proton, çözeltide hidronyum iyonu ( $H_3O^+$ ) olarak bulunur.

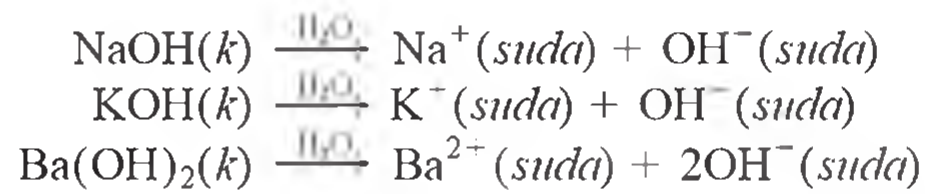


Zn metalinin HCl ile (kuvvetli asit, solda) şiddetli bir tepkime verirken, aynı derişimdeki  $CH_3COOH$  ile (zayıf asit, sağda) zayıf bir tepkime verir. Çünkü HCl çözeltisinde daha fazla  $H^+$  iyonları vardır.

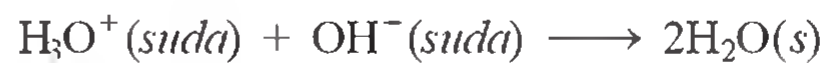
$H_2SO_4$  iki protonlu bir asit olup, burada iyonlaşmanın sadece birinci basamağını göstereceğiz. Kuvvetli asit çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit molekülü içermezler.

Asitlerin çoğu suda kısmen iyonlaşabilen **zayıf asitlerdir**. Zayıf asitlerin sulu çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit moleküllerini,  $H_3O^+$  iyonlarını ve eşlenik bazı içerirler. Hidroflorik asit (HF), asetik asit ( $CH_3COOH$ ) ve amonyum iyonu ( $NH_4^+$ ), zayıf asitlere örnek olarak gösterilebilirler. Zayıf asitlerin kısmen iyonlaşması iyonlaşma denge sabitleri ile ilgili olup, bir sonraki Kesimde incelenecektir.

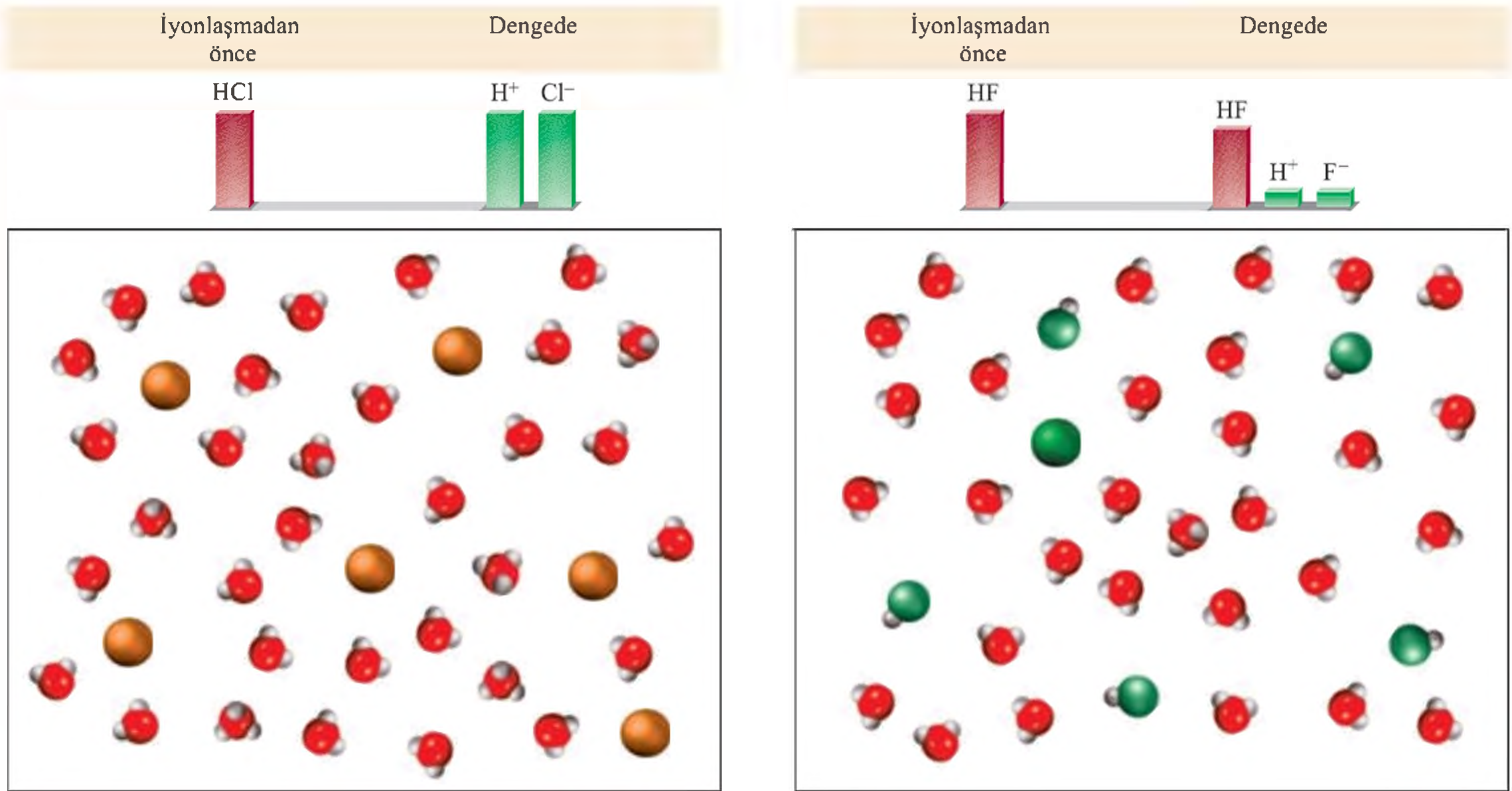
Kuvvetli asitler gibi, **kuvvetli bazlar** da suda tam olarak iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir. Alkali metallerin ve bazı toprak alkali metallerin hidroksitleri kuvvetli bazlardır. Alkali metal hidroksitlerinin tamamı suda çok çözünür. Toprak alkali hidroksitlerinden  $Be(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  suda çok az çözünürken,  $Ca(OH)_2$  ve  $Sr(OH)_2$  az çözünür,  $Ba(OH)_2$  ise çok çözünür. Kuvvetli bazlara verilebilecek olan bazı örnekler aşağıdadır:



Yukarıda tepkimeleri verilen metal hidroksitleri proton alamadıkları için Brønsted bazı değildir. Ancak, iyonlaştıklarında oluşan hidroksit iyonu ( $OH^-$ ) proton alabildiğinden Brønsted bazıdır:







**Şekil 15.3** HCl gibi kuvvetli bir asit (solda) ile HF gibi zayıf bir asidin (sağda) iyonlaşma dereceleri. Başlangıçta, 6 HCl ve 6 HF molekülü vardı. Kuvvetli asidin çözeltide tam olarak iyonlaştığı kabul edilir. Proton, çözeltide hidronyum iyonu ( $H_3O^+$ ) olarak bulunur.

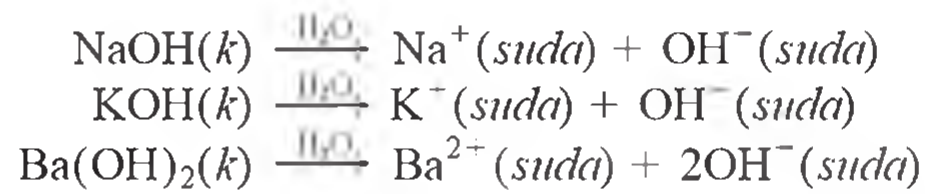


Zn metalinin HCl ile (kuvvetli asit, solda) şiddetli bir tepkime verirken, aynı derişimdeki  $CH_3COOH$  ile (zayıf asit, sağda) zayıf bir tepkime verir. Çünkü HCl çözeltisinde daha fazla  $H^+$  iyonları vardır.

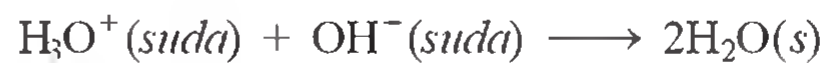
$H_2SO_4$  iki protonlu bir asit olup, burada iyonlaşmanın sadece birinci basamağını göstereceğiz. Kuvvetli asit çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit molekülü içermezler.

Asitlerin çoğu suda kısmen iyonlaşabilen **zayıf asitlerdir**. Zayıf asitlerin sulu çözeltileri dengede iyonlaşmamış asit moleküllerini,  $H_3O^+$  iyonlarını ve eşlenik bazı içerirler. Hidroflorik asit (HF), asetik asit ( $CH_3COOH$ ) ve amonyum iyonu ( $NH_4^+$ ), zayıf asitlere örnek olarak gösterilebilirler. Zayıf asitlerin kısmen iyonlaşması iyonlaşma denge sabitleri ile ilgili olup, bir sonraki Kesimde incelenecektir.

Kuvvetli asitler gibi, **kuvvetli bazlar** da suda tam olarak iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir. Alkali metallerin ve bazı toprak alkali metallerin hidroksitleri kuvvetli bazlardır. Alkali metal hidroksitlerinin tamamı suda çok çözünür. Toprak alkali hidroksitlerinden  $Be(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  suda çok az çözünürken,  $Ca(OH)_2$  ve  $Sr(OH)_2$  az çözünür,  $Ba(OH)_2$  ise çok çözünür. Kuvvetli bazlara verilebilecek olan bazı örnekler aşağıdadır:



Yukarıda tepkimeleri verilen metal hidroksitleri proton alamadıkları için Brønsted bazı değildir. Ancak, iyonlaştıklarında oluşan hidroksit iyonu ( $OH^-$ ) proton alabildiğinden Brønsted bazıdır:





**Çizelge 15.2** Eşlenik Asit– Baz Çiftlerinin Bağlı Kuvvetleri

	Asit	Eşlenik Baz	
Asit kuvveti artar ↑	Kuvvetli asitler	HClO <sub>4</sub> (perklorik asit)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (perklorat iyonu)
		HI (hidroiyodik asit)	I <sup>-</sup> (iyodür iyonu)
		HBr (hidrobromik asit)	Br <sup>-</sup> (bromür iyonu)
		HCl (hidroklorik asit)	Cl <sup>-</sup> (klorür iyonu)
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sülfürik asit)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (hidrojen sülfat iyonu)
		HNO <sub>3</sub> (nitrik asit)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nitrat iyonu)
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (hidronyum iyonu)	H <sub>2</sub> O (su)
		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (hidrojen sülfat iyonu)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (sülfat iyonu)
		HF (hidroflorik asit)	F <sup>-</sup> (flörür iyonu)
	Zayıf asitler	HNO <sub>2</sub> (nitroz asit)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (nitrit iyonu)
		HCOOH (formik asit)	HCOO <sup>-</sup> (format iyonu)
		CH <sub>3</sub> COOH (asetik asit)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (asetat iyonu)
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (amonyum iyonu)	NH <sub>3</sub> (amonyak)
		HCN (hidrosiyamik asit)	CN <sup>-</sup> (siyanür iyonu)
	H <sub>2</sub> O (su)	OH <sup>-</sup> (hidroksit iyonu)	
	NH <sub>3</sub> (amonyak)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (amit iyonu)	

Buna göre, NaOH veya herhangi bir metal hidroksidi baz olarak tanımladığımızda, gerçekte metal hidroksitten oluşan OH<sup>-</sup> türlerini kastederiz.

**Zayıf bazlarda** tıpkı zayıf asitler gibi *zayıf elektrolitlerdir*. Örneğin amonyak zayıf bir bazdır ve suda çok az miktarda iyonlaşır:



Asitlerden farklı olarak NH<sub>3</sub> suya proton vermez. Tam tersine, NH<sub>3</sub> sudan proton alıp NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarını oluşturur ve böylece baz olarak davranır.

Çizelge 15.2’de, bazı önemli eşlenik asit–baz çiftleri bağlı kuvvetlerine göre sıralanmıştır. Eşlenik asit–baz çiftleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

1. Bir asit kuvvetli ise, onun eşlenik bazı ölçülebilir bir kuvvete sahip değildir. Örneğin, kuvvetli bir asit olan HCl’nin eşlenik bazı Cl<sup>-</sup> iyonu, son derece zayıf bir bazdır.
2. Sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli asit H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonudur. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonundan daha kuvvetli asitler su ile tepkimeye girerek H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ve onun eşlenik bazını oluştururlar. Örneğin, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonundan daha kuvvetli bir asit olan HCl bileşiği su ile tam olarak tepkimeye girerek H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> oluşturur.



H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dan daha zayıf olan asitler, asidin eşlenik bazını ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oluşturmak üzere su ile çok daha az oranda tepkimeye girerler. Örneğin, aşağıdaki denge büyük oranda sola doğrudur:



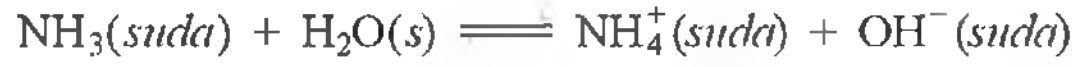
3. OH<sup>-</sup> iyonu sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli bazdır. OH<sup>-</sup> den daha kuvvetli olan bazlar, bazın eşlenik asitini ve OH<sup>-</sup> oluşturmak üzere su ile tepkimeye girer-

**Çizelge 15.2** Eşlenik Asit– Baz Çiftlerinin Bağlı Kuvvetleri

	Asit	Eşlenik Baz	
Asit kuvveti artar ↑	Kuvvetli asitler	HClO <sub>4</sub> (perklorik asit)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (perklorat iyonu)
		HI (hidroiyodik asit)	I <sup>-</sup> (iyodür iyonu)
		HBr (hidrobromik asit)	Br <sup>-</sup> (bromür iyonu)
		HCl (hidroklorik asit)	Cl <sup>-</sup> (klorür iyonu)
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sülfürik asit)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (hidrojen sülfat iyonu)
		HNO <sub>3</sub> (nitrik asit)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nitrat iyonu)
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (hidronyum iyonu)	H <sub>2</sub> O (su)
		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (hidrojen sülfat iyonu)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (sülfat iyonu)
		HF (hidroflorik asit)	F <sup>-</sup> (flörür iyonu)
	Zayıf asitler	HNO <sub>2</sub> (nitroz asit)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (nitrit iyonu)
		HCOOH (formik asit)	HCOO <sup>-</sup> (format iyonu)
		CH <sub>3</sub> COOH (asetik asit)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (asetat iyonu)
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (amonyum iyonu)	NH <sub>3</sub> (amonyak)
		HCN (hidrosiyamik asit)	CN <sup>-</sup> (siyanür iyonu)
	H <sub>2</sub> O (su)	OH <sup>-</sup> (hidroksit iyonu)	
	NH <sub>3</sub> (amonyak)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (amit iyonu)	

Buna göre, NaOH veya herhangi bir metal hidroksidi baz olarak tanımladığımızda, gerçekte metal hidroksitten oluşan OH<sup>-</sup> türlerini kastederiz.

**Zayıf bazlarda** tıpkı zayıf asitler gibi *zayıf elektrolitlerdir*. Örneğin amonyak zayıf bir bazdır ve suda çok az miktarda iyonlaşır:



Asitlerden farklı olarak NH<sub>3</sub> suya proton vermez. Tam tersine, NH<sub>3</sub> sudan proton alıp NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarını oluşturur ve böylece baz olarak davranır.

Çizelge 15.2’de, bazı önemli eşlenik asit–baz çiftleri bağlı kuvvetlerine göre sıralanmıştır. Eşlenik asit–baz çiftleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

1. Bir asit kuvvetli ise, onun eşlenik bazı ölçülebilir bir kuvvete sahip değildir. Örneğin, kuvvetli bir asit olan HCl’nin eşlenik bazı Cl<sup>-</sup> iyonu, son derece zayıf bir bazdır.
2. Sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli asit H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonudur. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonundan daha kuvvetli asitler su ile tepkimeye girerek H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ve onun eşlenik bazını oluştururlar. Örneğin, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonundan daha kuvvetli bir asit olan HCl bileşiği su ile tam olarak tepkimeye girerek H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> oluşturur.



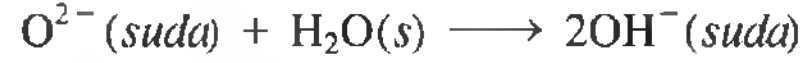
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dan daha zayıf olan asitler, asidin eşlenik bazını ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oluşturmak üzere su ile çok daha az oranda tepkimeye girerler. Örneğin, aşağıdaki denge büyük oranda sola doğrudur:



3. OH<sup>-</sup> iyonu sulu çözeltide var olabilen en kuvvetli bazdır. OH<sup>-</sup> den daha kuvvetli olan bazlar, bazın eşlenik asitini ve OH<sup>-</sup> oluşturmak üzere su ile tepkimeye girer-



ler. Örneğin,  $O^{2-}$  yani oksit iyonu  $OH^-$  den daha kuvvetli bir bazdır. Bu nedenle aşağıda görüldüğü gibi su ile tam olarak tepkimeye girer:



Bu nedenle sulu çözeltilerde oksit iyonu bulunmaz.

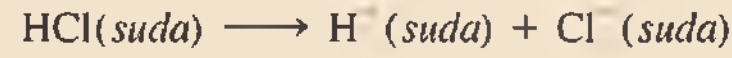
Örnek 15.6, bir kuvvetli asit çözeltisinin ve bir kuvvetli baz çözeltisinin pH hesaplamalarını gösterir.

### Örnek 15.6

(a)  $1,0 \times 10^{-3} M$  HCl çözeltisinin ve (b)  $0,020 M$   $Ba(OH)_2$  çözeltisinin pH'larını hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** HCl'nin kuvvetli bir asit,  $Ba(OH)_2$ 'inde kuvvetli bir baz olduğunu hatırlayalım. Yani, bu türler tamamen iyonlaşır ve çözeltide HCl'ya da  $Ba(OH)_2$  kalmaz.

**Çözüm** (a) HCl'nin iyonlaşması



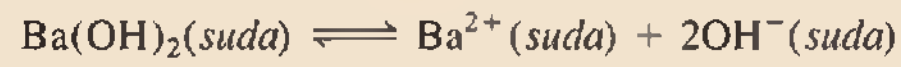
İyonlaşmadan önce ve sonra, tüm türlerin ( $HCl$ ,  $H^+$  ve  $Cl^-$ ) derişimleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

	$HCl(suda)$	$\longrightarrow$	$H^+(suda)$	+	$Cl^-(suda)$
Başlangıç ( $M$ ):	$1,0 \times 10^{-3}$		0,0		0,0
Değişme ( $M$ ):	$-1,0 \times 10^{-3}$		$+1,0 \times 10^{-3}$		$+1,0 \times 10^{-3}$
Son ( $M$ ):	0,0		$1,0 \times 10^{-3}$		$1,0 \times 10^{-3}$

Pozitif (+) değişme, derişimdeki artışı ve negatif (-) değişme, derişimdeki azalmayı gösterir. Buna göre,

$$\begin{aligned} [H^+] &= 1,0 \times 10^{-3} M \\ pH &= -\log(1,0 \times 10^{-3}) \\ &= 3,00 \end{aligned}$$

(b)  $Ba(OH)_2$  kuvvetli bir bazdır ve bir birim  $Ba(OH)_2$  iki  $OH^-$  iyonu oluşturur:



Tüm türlerin derişimlerindeki değişmeler aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

	$Ba(OH)_2(suda)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}(suda)$	+	$2OH^-(suda)$
Başlangıç ( $M$ ):	0,020		0,00		0,00
Değişme ( $M$ ):	-0,020		+0,020		+2(0,020)
Son ( $M$ ):	0,00		0,020		0,040

Böylece,

$$\begin{aligned} [OH^-] &= 0,040 M \\ pOH &= -\log 0,040 = 1,40 \end{aligned}$$

Eşitlik 15.8'den,

$$\begin{aligned} pH &= 14,00 - pOH \\ &= 14,00 - 1,40 \\ &= 12,60 \end{aligned}$$

(Devamı)

$H^+(suda)$  ve  $H_3O^+(suda)$ 'un aynı gösterim olduğunu hatırlayınız.

Bölüm 14.4'de s. 643'de gösterildiği gibi denge derişimlerini çözmek için BDD (Başlangıç, Değişim, Denge) yöntemi kullanılır.

**Kontrol** Hem (a) hem de (b)'de suyun iyonlaşmasından gelen  $[H^+]$  ve  $[OH^-]$  katkısını ihmal ettik. Çünkü bu iyonlaşmadan gelebilecek  $1,0 \times 10^{-7} M$  değeri  $1,0 \times 10^{-4} M$  ve  $0,040 M$  değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür.

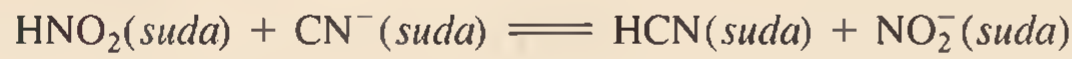
**Alıştırma**  $1,8 \times 10^{-2} M$   $Ba(OH)_2$  çözeltisinin pH'ını hesaplayınız.

Benzer problem: 15.18.

Eğer iki asidin birbirine göre kuvvetlerini bilirsek, Örnek 15.7'de gösterildiği gibi bu iki asitten biri ile diğerinin eşlenik bazı arasındaki tepkimeye ait dengeyi tahmin edebiliriz.

### Örnek 15.7

Sulu çözeltide aşağıdaki tepkimenin yönünü belirleyiniz:



**İzlenecek Yol** Problemden sorulan dengedeki tepkimenin, HCN ve  $NO_2^-$  oluşturmak üzere sağa doğru mu, yoksa  $HNO_2$  ve  $CN^-$  oluşturmak üzere sola doğru mu ilerleyeceğinin belirlenmesidir. Bu karara varmak için şu sorulara cevap aramak gerekir:  $HNO_2$  ya da HCN den hangisi daha kuvvetli bir asittir, yani daha kuvvetli bir proton vericisidir?  $CN^-$  ya da  $NO_2^-$  nin hangisi daha kuvvetli bir bazdır, yani daha kuvvetli proton alıcısıdır? Asit ne kadar kuvvetli ise, eşlenik bazının o kadar zayıf olduğunu hatırlayınız.

**Çözüm** Çizelge 15.2'den,  $HNO_2$ 'in HCN'den daha kuvvetli bir asit olduğunu görürüz. Yani,  $CN^-$  iyonu  $NO_2^-$  den daha kuvvetli bir bazdır. Bu durumda net tepkime yazıldığı gibi soldan sağa doğru ilerleyecektir. Çünkü  $HNO_2$  asiti HCN'den daha iyi bir proton vericisidir (ve  $CN^-$  iyonu  $NO_2^-$  den daha iyi bir proton alıcısıdır).

**Alıştırma** Aşağıdaki tepkimenin denge sabitinin 1'den daha büyük veya 1'den daha küçük olup olmadığını tahmin ediniz:



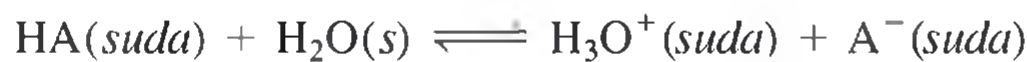
Benzer problem: 15.37.

### Kavramların Değerlendirilmesi

- Aşağıdaki asit çözeltilerinde, var olabilecek tüm iyonik veya moleküler türleri azalan derişime doğru sıralayınız: (i)  $HNO_3$  ve (ii) HF.
- Aşağıdaki baz çözeltilerinde, var olabilecek tüm iyonik ve moleküler türleri azalan derişime doğru sıralayınız: (i)  $NH_3$  ve (ii) KOH.

## 15.5 Zayıf Asitler ve Asit İyonlaşma Sabitleri

Gördüğümüz gibi, oldukça az sayıda kuvvetli asit vardır. Asitlerin büyük çoğunluğu zayıf asitlerdir. Tek protonlu bir HA zayıf asidini ele alalım. Bu asitin sudaki iyonlaşması aşağıdaki gibidir.



Ya da, bu eşitliği basitçe aşağıdaki gibi de yazabiliriz.





Böyle bir iyonlaşma için denge ifadesi şöyle yazılabilir:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ya da} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (15.10)$$

Bu eşitlikteki tüm derişimler denge derişimleridir.

**Animasyon**  
Asit iyonlaşması

Burada  $K_a$ , **asit iyonlaşma sabiti** yani bir asidin iyonlaşma denge sabitidir. Verilen bir sıcaklıkta, bir HA asidinin kuvveti  $K_a$ 'nın büyüklüğü ile ölçülür.  $K_a$  büyüdükçe asidin kuvvetide artar, dolayısı ile iyonlaşmadan dolayı dengedeki  $\text{H}^+$  iyonlarının derişimide artar.  $K_a$  değerlerinden sadece zayıf asitler için bahsedildiğini unutmayalım.

Çizelge 15.3 çok sayıda zayıf asidi ve  $25^\circ\text{C}$ 'deki  $K_a$  değerlerini, azalan asit kuvvetine göre göstermektedir. Bu asitlerin tümü zayıf olmasına karşın, kuvvetleri arasında büyük farklılıklar vardır. Örneğin, HF için  $K_a$  ( $7.1 \times 10^{-4}$ ), HCN için olan  $K_a$  ( $4.9 \times 10^{-10}$ ) değerinin yaklaşık 1,5 milyon katıdır.

Bir asit çözeltisinin başlangıç derişimini ve  $K_a$  değeri verildiğinde, genel olarak bu çözeltisinin dengedeki hidrojen iyonu derişimini veya pH'sını hesaplayabiliriz. Eğer

Kitabın en arka sayfasında, önemli şekil ve çizelgelerin dizini verilmektedir.

**Çizelge 15.3**  $25^\circ\text{C}$ 'de Bazı Zayıf Asitlerin ve Eşlenik Bazlarının İyonlaşma Sabitleri

Asidin Adı	Formül	Yapı	$K_a$	Eşlenik Bazı	$K_b^\dagger$
Hidroflorik asit	HF		$7.1 \times 10^{-4}$	$\text{F}^-$	$1.4 \times 10^{-11}$
Nitröz asit	$\text{HNO}_2$		$4.5 \times 10^{-4}$		$2.2 \times 10^{-11}$
Asetilsalisilik asit (aspirin)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$		$3.0 \times 10^{-4}$		$3.3 \times 10^{-11}$
Formik asit	$\text{HCOOH}$		$1.7 \times 10^{-4}$	$\text{HCOO}^-$	$5.9 \times 10^{-11}$
Askorbik asit*	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$		$8.0 \times 10^{-5}$		$1.3 \times 10^{-10}$
Benzoik asit	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		$6.5 \times 10^{-5}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$1.5 \times 10^{-10}$
Asetik asit	$\text{CH}_3\text{COOH}$		$1.8 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$5.6 \times 10^{-10}$
Hidrosiyanik asit	HCN		$4.9 \times 10^{-10}$	$\text{CN}^-$	$2.0 \times 10^{-5}$
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		$1.3 \times 10^{-10}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$7.7 \times 10^{-5}$

\*Askorbik asit için, iyonlaşma sabiti ile ilişkili olan grup formüldeki üst sol hidroksil grubudur.

<sup>†</sup>Baz iyonlaşma sabiti  $K_b$ , Kesim 15.6'da tartışılacaktır.

bir zayıf asit çözeltisinin pH'sını ve başlangıç derişimini biliyorsak, o asite ait  $K_a$  değerini hesaplayabiliriz. Denge derişimleri ile ilgili bu tür problemleri çözmek için temel yaklaşım, Bölüm 14'de anlatılanlar ile aynıdır. Bununla birlikte, sulu çözelti-lerdeki kimyasal dengelerin önemli bir bölümünü asit iyonlaşması oluşturduğu için, bu tür problemleri çözmeye yardımcı olacak sistematik bir yöntem geliştireceğiz.

Farz edelimki bize 0,50 M HF çözeltisinin 25°C'deki pH'sının nasıl hesaplanacağı soruldu. HF'nin iyonlaşması şöyle yazılabilir:



Çizelge 15.3'den.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7,1 \times 10^{-4}$$

yazabiliriz.

Birinci adım, çözeltideki zayıf asidin pH'sını etkileyebilecek tüm türleri belirlemektir. Zayıf asitler az miktarda iyonlaştığından, dengede bulunan başlıca türler, iyonlaşmamış HF ve bir miktar  $\text{H}^+$  ve  $\text{F}^-$  iyonlarıdır. Diğer bir tür ise  $\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Ancak suyun ayrışma sabiti,  $K_{su} = 1,0 \times 10^{-14}$ , çok küçük bir değere sahip olduğundan,  $\text{H}^+$  iyonu derişimine önemli bir katkı sağlamaz. Bu nedenle aksi belirtilmedikçe, suyun iyonlaşması ile açığa çıkan  $\text{H}^+$  iyonlarını ihmal edeceğiz. Asidik çözeltide bulunan  $\text{OH}^-$  iyonları ile ilgilenmemize gerek olmadığını da unutmayalım. Asidik çözeltide ihmal edilebilecek olan  $\text{OH}^-$  derişimini, zayıf asitten gelen  $[\text{H}^+]$  hesaplandıktan sonra Eşitlik 15.3' yardımı ile ayrıca hesaplayabiliriz.

S.643'de gösterilen adımlara göre HF,  $\text{H}^+$  ve  $\text{F}^-$  derişimlerindeki değişimleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

	$\text{HF}(suda) \rightleftharpoons \text{H}^+(suda) + \text{F}^-(suda)$		
Başlangıç (M):	0,50	0,00	0,00
Değişme (M):	-x	+x	+x
Denge (M):	0,50 - x	x	x

x'e göre tanımlanan HF,  $\text{H}^+$  ve  $\text{F}^-$  nin denge derişimleri, iyonlaşma sabiti ifadesinde yerine konulursa aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0,50 - x} = 7,1 \times 10^{-4}$$

Bu eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$x^2 + 7,1 \times 10^{-4}x - 3,6 \times 10^{-4} = 0$$

Elde edilen yukarıdaki ikinci dereceden eşitlik, Ek-4'deki ikinci dereceden formül kullanılarak çözülebilir ya da x'i çözmek için bir kısa yol deneyebiliriz. HF zayıf bir asit olduğundan çok az iyonlaşır ve 0,50 ile karşılaştırıldığında ayrılan x çok küçük olmak zorundadır. Buna göre,

$$0,50 - x \approx 0,50$$

yaklaşımını yapabiliriz. Bu durumda iyonlaşma sabiti ifadesi,

$$\frac{x^2}{0,50 - x} \approx \frac{x^2}{0,50} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$\approx$  simgesinin anlamı "yaklaşık eşit"tir. Bir benzetme yapılacak olursa; kömür yüklü bir kamyonun bir kaç kömür parçasının düşmesi toplam ağırlıkta önemli bir değişime neden olmaz.



şeklini alır. Bu eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$x^2 = (0,50)(7,1 \times 10^{-4}) = 3,55 \times 10^{-4}$$

$$x = \sqrt{3,55 \times 10^{-4}} = 0,019 M$$

olur. Böylece  $x$ 'i, ikinci dereceden bir eşitlik kullanmadan çözmüş oluruz. Buna göre, tüm türlerin denge derişimleri şöyle olur:

$$[HF] = (0,50 - 0,019) M = 0,48 M$$

$$[H^+] = 0,019 M$$

$$[F^-] = 0,019 M$$

Çözeltinin pH'sı,

$$pH = -\log (0,019) = 1,72$$

olarak hesaplanır.

Bu yaklaşım ne kadar doğrudur? Zayıf asitlerin  $K_a$  değerleri genellikle  $\% \pm 5$ 'lik bir doğrulukla bilindiğinden, 0,50'den çıkarılan  $x$ 'in 0,50'nin  $\%5$ 'inden daha az olması kabul edilebilir bir yaklaşımdır. Diğer bir deyişle, eğer aşağıdaki ifadenin sonucu  $\%5$ 'e eşit ya da daha küçükse bu yaklaşım geçerlidir:

$$\frac{0,019 M}{0,50 M} \times \%100 = \%3,8$$

Buna göre, yaptığımız yaklaşım kabul edilebilir.

Şimdi aynı örnek için farklı bir durumu inceleyelim. HF'nin başlangıç derişimi 0,050 M olsaydı ve  $x$ 'i çözmek için yukarıdaki işlemi kullansaydık,  $x$ 'in değerini  $6,0 \times 10^{-3} M$  bulacaktık. Fakat aşağıdaki deneme, bu cevabın geçerli yaklaşım olmadığını gösterir. Çünkü bunan bu değer 0,050  $M$ 'ın yüzde 5'inden daha büyüktür:

$$\frac{6,0 \times 10^{-3} M}{0,050 M} \times \%100 = \%12$$

Bu durumda, ikinci dereceden bir eşitliği kullanarak  $x$  için doğru değeri bulmamız gerekir.

## İkinci Derece Eşitlik

İyonlaşma ifadesini bilinmeyen  $x$ 'e göre yazarak çözüme başlayalım:

$$\frac{x^2}{0,050 - x} = 7,1 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 7,1 \times 10^{-4}x - 3,6 \times 10^{-5} = 0$$

Bu ifade  $ax^2 + bx + c = 0$ , ikinci derecen eşitliğe uyar. İkinci dereceden formülü kullanarak:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$= \frac{-7,1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7,1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3,6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= \frac{-7,1 \times 10^{-4} \pm 0,012}{2}$$

$$= 5,6 \times 10^{-3} M \text{ ya da } -6,4 \times 10^{-3} M \text{ buluruz.}$$

Yukarıdakilerden  $x = -6,4 \times 10^{-3} M$  çözümü, iyonlaşmanın sonucu olarak açığa çıkan iyonların derişimleri negatif olamayacağından fiziksel olarak mümkün değildir. Bu durumda pozitif değeri yani  $x = 5,6 \times 10^{-3} M$  değerini  $[HF]$ ,  $[H^+]$  ve  $[F^-]$  için yerine koyarsak aşağıdaki sonuçları buluruz.

$$\begin{aligned} [HF] &= (0.050 - 5,6 \times 10^{-3}) M = 0,044 M \\ [H^+] &= 5,6 \times 10^{-3} M \\ [F^-] &= 5,6 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

Bu sonuca göre çözeltinin pH'sı,

$$pH = -\log (5,6 \times 10^{-3}) = 2,25$$

bulunur.

Özetle, zayıf asitlerin iyonlaşma problemlerini çözmek için kullanılacak başlıca adımlar şunlardır:

1. Çözeltinin pH'sını etkileyebilecek başlıca türler belirlenir. Çoğu durumda suyun iyonlaşmasını ihmal edebiliriz. Hidroksit iyonunun derişimini  $H^+$  iyonuna bağlı olarak belirlendiği için, hidroksit dikkate alınmaz.
2. Tüm türlerin denge derişimleri, asidin başlangıç derişimi ve derişimdeki değişmeyi gösteren  $x$ 'e göre belirlenir.
3. Zayıf asit iyonlaşması yazılır. Dengedeki  $H^+$  derişimi, eşlenik baz ve iyonlaşmamış asite göre iyonlaşma sabiti  $K_a$  yazılır. İlk olarak yaklaşık yöntem ile  $x$  bulunur. Eğer yaklaşım geçersiz ise,  $x$ 'i çözmek için ikinci dereceden eşitlik kullanılır.
4.  $x$  değeri bulunduğundan sonra, tüm türlerin denge derişimleri ve/veya çözeltinin pH'sı hesaplanır.

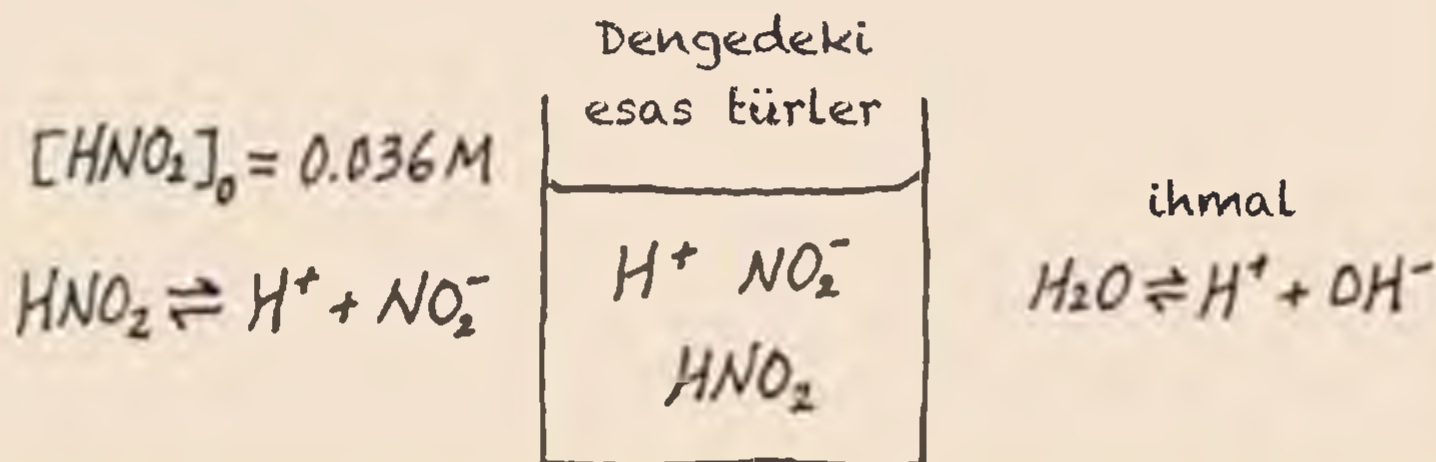
Aşağıdaki Örnek 15.8 bu işleme bir diğer uygulama oluşturmaktadır.

### Örnek 15.8

0,036 M nitroz asit ( $HNO_2$ ) çözeltisinin pH'sını hesaplayalım:

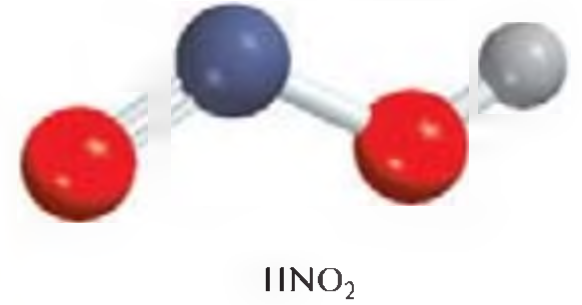


**İzlenecek Yol** Zayıf bir asit suda kısmen iyonlaşır. Bize, zayıf asidin başlangıç derişimi verilmekte ve dengedeki çözeltisinin pH'sı istenmektedir. Dengedeki türleri takip etmek için bir şema çizilmesi, problemi kavrama açısından faydalı olacaktır.



Örnek 15.6'da olduğu gibi,  $H^+$  iyonlarının başlıca kaynağı  $HNO_2$  olduğundan suyun iyonlaşmasından gelen  $H^+$  yı ihmal ederiz. Ortam asidik olduğundan, tahmin edeceğimiz gibi  $OH^-$  iyonlarının derişimi oldukça küçüktür ve bu nedenle önemsiz bir tür olarak kabul edilir.

(Devamı)





**Çözüm** Yukarıda belirtilen basamakları izleriz.

*Adım 1.* Çözeltinin pH'sını etkileyebilecek türler  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}^+$  ve eşlenik baz olan  $\text{NO}_2^-$  dir. Suyun  $[\text{H}^+]$  derişimine katkısı ihmal ederiz.

*Adım 2.*  $\text{H}^+$  ve  $\text{NO}_2^-$  iyonlarının denge derişimi mol/L olarak  $x$  olsun. Buna göre denge durumunu şöyle özetleriz:

	$\text{HNO}_2(\text{suda})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{suda})$	$+$	$\text{NO}_2^-(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0,036		0,00		0,00
Değişme (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Denge (M):	$0,036 - x$		$x$		$x$

*Adım 3:* Çizelge 15.3'den şöyle yazarız:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x}$$

$0,036 - x \approx 0,036$  yaklaşımını uygularsak,

$$4,5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,036 - x} \approx \frac{x^2}{0,036}$$

$$x^2 = 1,62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4,0 \times 10^{-3} M$$

elde ederiz. Yaklaşımın doğruluğunun sağlanmasını yaparsak,

$$\frac{4,0 \times 10^{-3} M}{0,036 M} \times \%100 = \%11$$

Elde edilen %11 değeri %5'den daha büyük olduğundan yaklaşım geçerli değildir. Bu nedenle aşağıdaki gibi ikinci dereceden eşitliği çözmemiz gerekir:

$$x^2 + 4,5 \times 10^{-4}x - 1,62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4,5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4,5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1,62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3,8 \times 10^{-3} M \text{ ya da } -4,3 \times 10^{-3} M$$

İkinci değer fiziksel olarak imkansızdır. Çünkü iyonlaşma sonucu açığa çıkan iyonların derişimi negatif olamaz. Bu nedenle pozitif değer,  $x = 3,8 \times 10^{-3} M$  doğru cevaptır.

*Adım 4:* Denge,

$$[\text{H}^+] = 3,8 \times 10^{-3} M$$

$$\text{pH} = -\log(3,8 \times 10^{-3})$$

$$= 2,42$$

**Kontrol** Hesaplanan pH, zayıf asit çözeltisinden beklendiği gibi, çözeltinin asidik olduğunu göstermektedir. Kuvvetli asit ile zayıf asit arasındaki farkı görmek için, hesaplanan pH'yı, 0,036 M'lık HCl gibi kuvvetli bir asit çözeltisinin pH'sı ile karşılaştırırız.

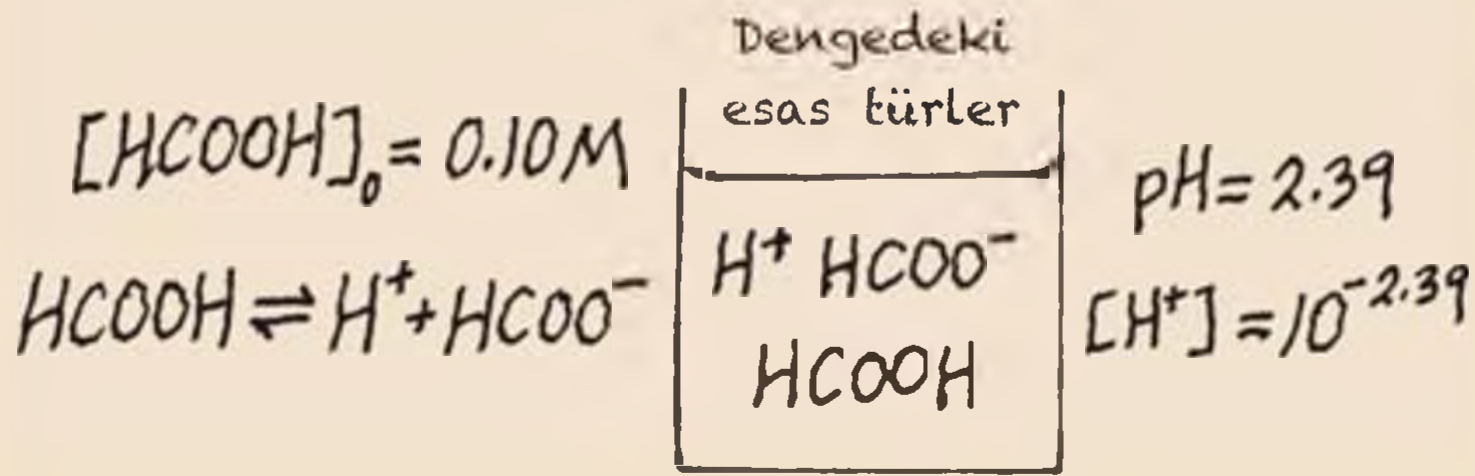
**Alıştırma**  $K_a$  değeri  $5,7 \times 10^{-4}$  olan 0,122 M'lık tekprotonlu bir asidin pH'sı nedir?

Bir asidin  $K_a$ 'sını belirlemenin bir yolu, dengede bilinen derişimdeki bir asit çözeltisinin pH'sını ölçmektir. Örnek 15.9 bu yaklaşımı gösterir.

### Örnek 15.9

0,10 M formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisinin pH'sı 2,39'dur. Asidin  $K_a$  değeri nedir?

**İzlenecek Yol** Formik asit zayıf bir asittir. Suda kısmen iyonlaşır. Soruda verilen formik asidin derişimi iyonlaşmaya başlamadan önceki başlangıç derişimidir. Halbuki, verilen çözelti pH'sı dengedeki durumu ifade eder.  $K_a$  değerini hesaplamak için dengedeki  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HCOO}^-]$  ve  $[\text{HCOOH}]$  derişimlerini bilmemiz gerekir. Her zamanki gibi, suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. Bu durumu aşağıdaki taslakta olduğu gibi özetleyebiliriz.



**Çözüm** Aşağıdaki yolu izleriz.

*Adım 1:* Çözeltideki başlıca türler  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}^+$  ve eşlenik baz olan  $\text{HCOO}^-$  dir.

*Adım 2:* Önce pH değerinden hidrojen iyonu derişimini hesaplamamız gerekir.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ 2,39 &= -\log [\text{H}^+] \end{aligned}$$

Her iki tarafın antilogaritması alınırsa,

$$[\text{H}^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Sonra başlangıçtan dengeye kadar oluşan değişiklikleri özetleriz:

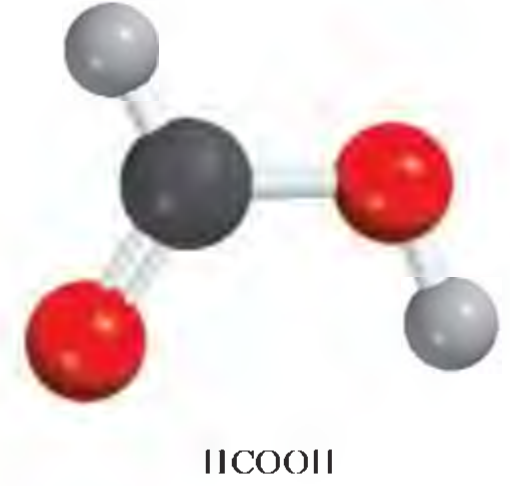
	$\text{HCOOH}(\text{suda})$	$\text{H}^+(\text{suda})$	+	$\text{HCOO}^-(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0,10	0,00		0,00
Değişime (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$	$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Denge (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$	$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

pH ve dolayısı ile  $\text{H}^+$  iyonu derişimi bilindiğinden, dengedeki  $\text{HCOOH}$  ve  $\text{HCOO}^-$  derişimlerini de kolayca bulunabiliriz.

*Adım 3:* Formik asidin iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \\ &= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})} \\ &= 1,8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(Devamı)



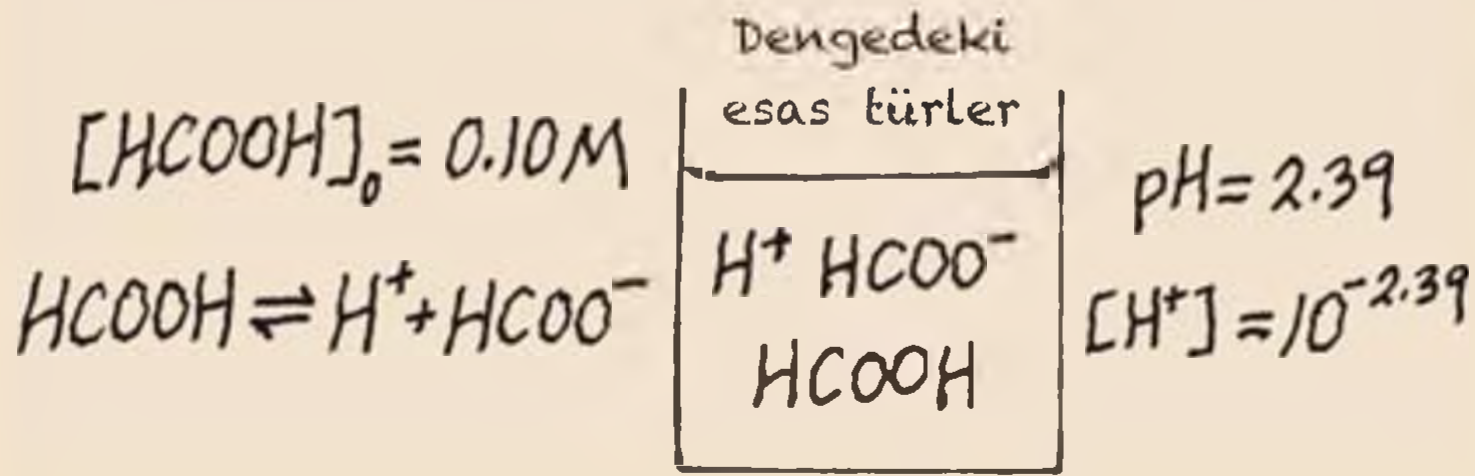


Bir asidin  $K_a$ 'sını belirlemenin bir yolu, dengede bilinen derişimdeki bir asit çözeltisinin pH'sını ölçmektir. Örnek 15.9 bu yaklaşımı gösterir.

### Örnek 15.9

0,10 M formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisinin pH'sı 2,39'dur. Asidin  $K_a$  değeri nedir?

**İzlenecek Yol** Formik asit zayıf bir asittir. Suda kısmen iyonlaşır. Soruda verilen formik asidin derişimi iyonlaşmaya başlamadan önceki başlangıç derişimidir. Halbuki, verilen çözelti pH'sı dengedeki durumu ifade eder.  $K_a$  değerini hesaplamak için dengedeki  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HCOO}^-]$  ve  $[\text{HCOOH}]$  derişimlerini bilmemiz gerekir. Her zamanki gibi, suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. Bu durumu aşağıdaki taslakta olduğu gibi özetleyebiliriz.



**Çözüm** Aşağıdaki yolu izleriz.

*Adım 1:* Çözeltideki başlıca türler  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}^+$  ve eşlenik baz olan  $\text{HCOO}^-$  dir.

*Adım 2:* Önce pH değerinden hidrojen iyonu derişimini hesaplamamız gerekir.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ 2,39 &= -\log [\text{H}^+] \end{aligned}$$

Her iki tarafın antilogaritması alınırsa,

$$[\text{H}^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Sonra başlangıçtan dengeye kadar oluşan değişiklikleri özetleriz:

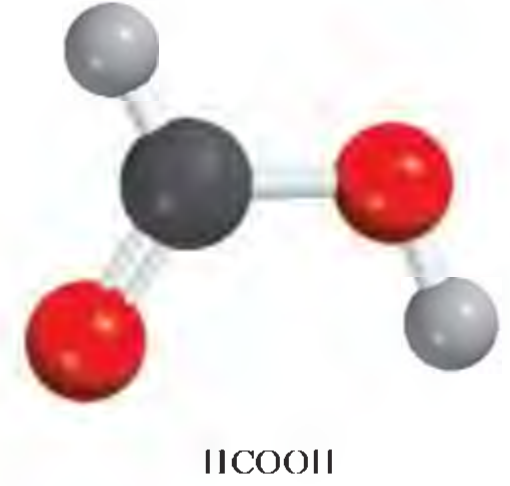
	$\text{HCOOH}(\text{suda})$	$\text{H}^+(\text{suda})$	+	$\text{HCOO}^-(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0,10	0,00		0,00
Değişime (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$	$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Denge (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$	$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

pH ve dolayısı ile  $\text{H}^+$  iyonu derişimi bilindiğinden, dengedeki  $\text{HCOOH}$  ve  $\text{HCOO}^-$  derişimlerini de kolayca bulunabiliriz.

*Adım 3:* Formik asidin iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \\ &= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})} \\ &= 1,8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(Devamı)

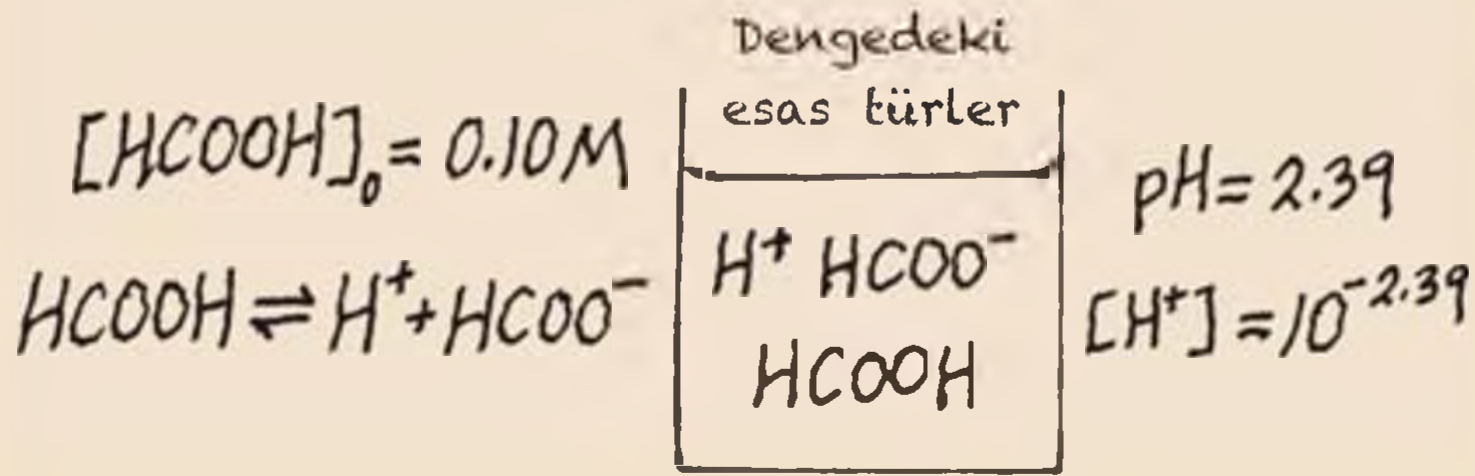


Bir asidin  $K_a$ 'sını belirlemenin bir yolu, dengede bilinen derişimdeki bir asit çözeltisinin pH'sını ölçmektir. Örnek 15.9 bu yaklaşımı gösterir.

### Örnek 15.9

0,10 M formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisinin pH'sı 2,39'dur. Asidin  $K_a$  değeri nedir?

**İzlenecek Yol** Formik asit zayıf bir asittir. Suda kısmen iyonlaşır. Soruda verilen formik asidin derişimi iyonlaşmaya başlamadan önceki başlangıç derişimidir. Halbuki, verilen çözelti pH'sı dengedeki durumu ifade eder.  $K_a$  değerini hesaplamak için dengedeki  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HCOO}^-]$  ve  $[\text{HCOOH}]$  derişimlerini bilmemiz gerekir. Her zamanki gibi, suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz. Bu durumu aşağıdaki taslakta olduğu gibi özetleyebiliriz.



**Çözüm** Aşağıdaki yolu izleriz.

*Adım 1:* Çözeltideki başlıca türler  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}^+$  ve eşlenik baz olan  $\text{HCOO}^-$  dir.

*Adım 2:* Önce pH değerinden hidrojen iyonu derişimini hesaplamamız gerekir.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ 2,39 &= -\log [\text{H}^+] \end{aligned}$$

Her iki tarafın antilogaritması alınırsa,

$$[\text{H}^+] = 10^{-2,39} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Sonra başlangıçtan dengeye kadar oluşan değişiklikleri özetleriz:

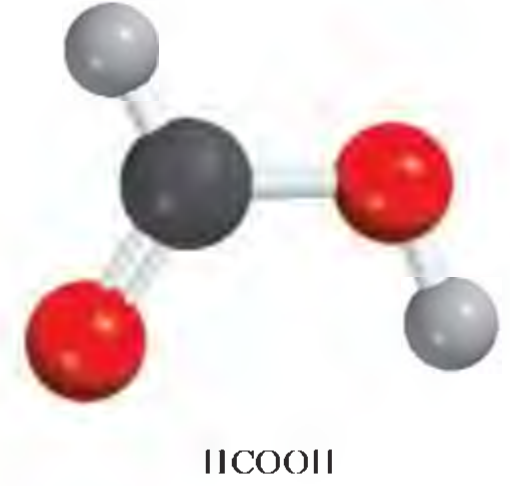
	$\text{HCOOH}(\text{suda})$	$\text{H}^+(\text{suda})$	+	$\text{HCOO}^-(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0,10	0,00		0,00
Değişime (M):	$-4,1 \times 10^{-3}$	$+4,1 \times 10^{-3}$		$+4,1 \times 10^{-3}$
Denge (M):	$(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})$	$4,1 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$

pH ve dolayısı ile  $\text{H}^+$  iyonu derişimi bilindiğinden, dengedeki  $\text{HCOOH}$  ve  $\text{HCOO}^-$  derişimlerini de kolayca bulunabiliriz.

*Adım 3:* Formik asidin iyonlaşma sabiti aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \\ &= \frac{(4,1 \times 10^{-3})(4,1 \times 10^{-3})}{(0,10 - 4,1 \times 10^{-3})} \\ &= 1,8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(Devamı)





Benzer problem: 15.45.

**Kontrol** Hesaplama kullandığımız yuvarlama işleminden dolayı  $K_a$  değeri Çizelge 15.3’de verilenden biraz farklıdır.

**Alıştırma** 0.060 M tek protonlu zayıf bir asidin pH’sı 3,44’dir. Asidin  $K_a$  değerini hesaplayınız.

## Yüzde iyonlaşma

$K_a$  değerinin büyüklüğünün bir asidin kuvveti hakkında bilgi verdiğini görmüştük. Asidin kuvvetinin diğer bir ölçüsü, **yüzde iyonlaşmadır** ve şöyle tanımlanır:

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{\text{dengede iyonlaşan asit derişimi}}{\text{asidin başlangıç derişimi}} \times 100 \quad (15.11)$$

Asit derişimleri aynı olduğu sürece, asitlerin kuvvetlerini iyonlaşma yüzdelere göre karşılaştırabiliriz.

Asidin kuvveti arttıkça iyonlaşma yüzdesi de artar. Tek protonlu bir HA asidinin iyonlaşan asit derişimi, dengedeki  $H^+$  iyonlarının derişimine veya dengedeki  $A^-$  iyonlarının derişimine eşittir. Buna göre yüzde iyonlaşmayı aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times \%100$$

Burada  $[H^+]$  dengedeki derişim,  $[HA]_0$  ise başlangıçtaki derişimdir.

Örnek 15.8’e göre, 0.036 M’lık bir  $HNO_2$  çözeltisinin iyonlaşma yüzdesi şöyledir:

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{3,8 \times 10^{-3} M}{0,036 M} \times \%100 = \%11$$

Buna göre, yaklaşık her dokuz  $HNO_2$  molekülünden bir tanesi iyonlaşmıştır. Bu durum  $HNO_2$  asidinin zayıf bir asit olduğu gerçeği ile tutarlılık göstermektedir.

Zayıf bir asidin iyonlaşma derecesi, o asidin başlangıç derişimine bağlıdır. Çözelti seyreltikçe iyonlaşma yüzdeside artar (Şekil 15.4). Bir asit seyreltildiğinde, çözeltideki “taneciklerin” derişimide azalır. Le Châtelier ilkesine göre (bak. Kesim 14.5), tanecik derişimindeki bu azalma, dengenin bu azalmayı karşılayacak yönde kayması ile karşılanır. Başka bir deyişle, denge iyonlaşmamış HA asitinden (tek tanecik) daha çok tanecik (burada iki tanecik) olan yöne doğru kayar. Yani,  $H^+$  iyonları ve eşlenik baz  $A^-$  içeren yöne kayar:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ . Sonuç olarak seyrelme ile çözeltide “taneciklerin” derişimi artar.

İyonlaşma yüzdesinin başlangıç derişimine bağlılığı, sayfa 682’de tartışılan HF asiti üzerinden gösterilebilir:

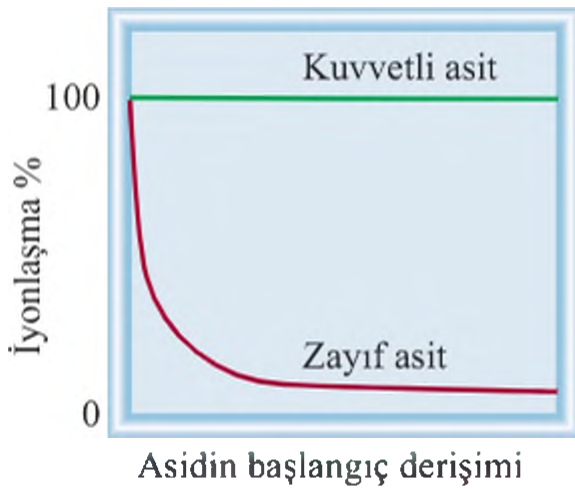
0.50 M HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{0,019 M}{0,50 M} \times \%100 = \%3,8$$

0.050 M HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{5,6 \times 10^{-3} M}{0,050 M} \times \%100 = \%11$$

Beklendiği gibi, daha seyreltik HF çözeltisi daha büyük iyonlaşma yüzdesine sahiptir.



**Şekil 15.4** İyonlaşma yüzdesinin asidin başlangıç derişimine bağlılığı. Çok düşük derişimlerde ele alındığında, tüm asitler (zayıf ve kuvvetli) neredeyse tamamen iyonlaşırlar.

Benzer problem: 15.45.

**Kontrol** Hesaplama da kullandığımız yuvarlama işleminden dolayı  $K_a$  değeri Çizelge 15.3’de verilenden biraz farklıdır.

**Alıştırma** 0.060 M tek protonlu zayıf bir asidin pH’sı 3,44’dür. Asidin  $K_a$  değerini hesaplayınız.

## Yüzde iyonlaşma

$K_a$  değerinin büyüklüğünün bir asidin kuvveti hakkında bilgi verdiğini görmüştük. Asidin kuvvetinin diğer bir ölçüsü, **yüzde iyonlaşmadır** ve şöyle tanımlanır:

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{\text{dengede iyonlaşan asit derişimi}}{\text{asidin başlangıç derişimi}} \times 100 \quad (15.11)$$

Asit derişimleri aynı olduğu sürece, asitlerin kuvvetlerini iyonlaşma yüzdelere göre karşılaştırabiliriz.

Asidin kuvveti arttıkça iyonlaşma yüzdesi de artar. Tek protonlu bir HA asidinin iyonlaşan asit derişimi, dengedeki  $H^+$  iyonlarının derişimine veya dengedeki  $A^-$  iyonlarının derişimine eşittir. Buna göre yüzde iyonlaşmayı aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times \%100$$

Burada  $[H^+]$  dengedeki derişim,  $[HA]_0$  ise başlangıçtaki derişimdir.

Örnek 15.8’e göre, 0.036 M’lık bir  $HNO_2$  çözeltisinin iyonlaşma yüzdesi şöyledir:

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{3,8 \times 10^{-3} M}{0,036 M} \times \%100 = \%11$$

Buna göre, yaklaşık her dokuz  $HNO_2$  molekülünden bir tanesi iyonlaşmıştır. Bu durum  $HNO_2$  asidinin zayıf bir asit olduğu gerçeği ile tutarlılık göstermektedir.

Zayıf bir asidin iyonlaşma derecesi, o asidin başlangıç derişimine bağlıdır. Çözelti seyreltikçe iyonlaşma yüzdeside artar (Şekil 15.4). Bir asit seyreltildiğinde, çözeltideki “taneciklerin” derişimide azalır. Le Châtelier ilkesine göre (bak. Kesim 14.5), tanecik derişimindeki bu azalma, dengenin bu azalmayı karşılayacak yönde kayması ile karşılanır. Başka bir deyişle, denge iyonlaşmamış HA asitinden (tek tanecik) daha çok tanecik (burada iki tanecik) olan yöne doğru kayar. Yani,  $H^+$  iyonları ve eşlenik baz  $A^-$  içeren yöne kayar:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ . Sonuç olarak seyrelme ile çözeltide “taneciklerin” derişimi artar.

İyonlaşma yüzdesinin başlangıç derişimine bağlılığı, sayfa 682’de tartışılan HF asiti üzerinden gösterilebilir:

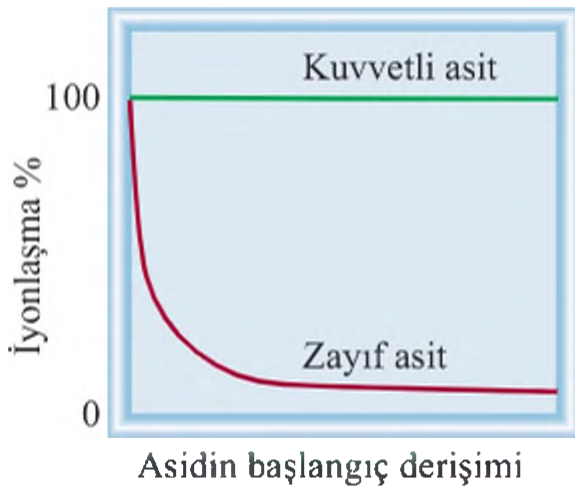
0.50 M HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{0,019 M}{0,50 M} \times \%100 = \%3,8$$

0.050 M HF

$$\text{yüzde iyonlaşma} = \frac{5,6 \times 10^{-3} M}{0,050 M} \times \%100 = \%11$$

Beklendiği gibi, daha seyreltik HF çözeltisi daha büyük iyonlaşma yüzdesine sahiptir.



**Şekil 15.4** İyonlaşma yüzdesinin asidin başlangıç derişimine bağlılığı. Çok düşük derişimlerde ele alındığında, tüm asitler (zayıf ve kuvvetli) neredeyse tamamen iyonlaşırlar.



**Kavramların Değerlendirilmesi**

Suyun “derişimi” 55,5 M’dir. Suyun yüzde iyonlaşmasını hesaplayınız.

**15.6 Zayıf Bazlar ve Baz İyonlaşma Sabitleri**

Zayıf bazların iyonlaşmasında, zayıf asitlerin iyonlaşmasına benzer şekilde gerçekleşir. Amonyak suda çözüldüğünde aşağıdaki tepkime gerçekleşir,



ve bu tepkimenin denge sabiti şöyle yazılır:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Bu tepkimede, suyun toplam derişimi ile kıyaslandığında çok az su molekülü harcanır. Bu nedenle,  $[\text{H}_2\text{O}]$  sabit kabul edilir. Böylece, amonyağın iyonlaşma tepkimesi için denge sabiti ifadesi olan **baz iyonlaşma sabitini** ( $K_b$ ) aşağıdaki gibi yazabilir.

$$\begin{aligned} K_b &= K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \\ &= 1,8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

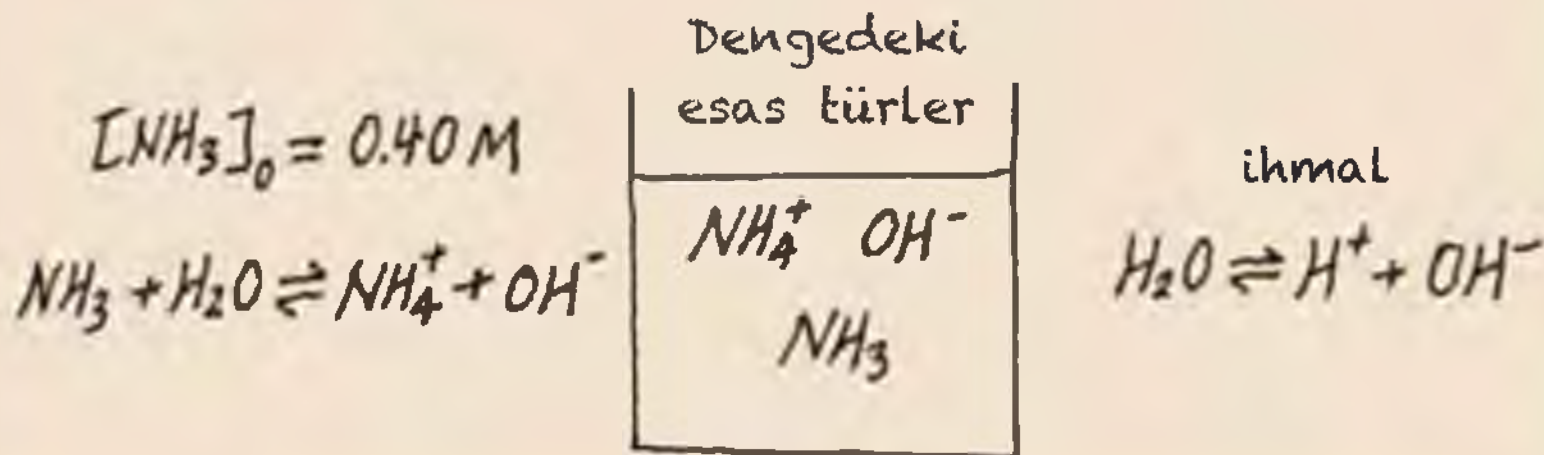
Çizelge 15.4’de bazı yaygın zayıf bazılar ve bunların iyonlaşma sabitleri verilmektedir. Bu bileşiklerin hepsinin bazlığı, azot atomu üzerindeki yalın elektron çiftine bağlıdır. Azot atomu üzerindeki yalın elektron çiftinin bir  $\text{H}^+$  iyonu alma yeteneği, bu bileşikler Brønsted bazı yapar.

Zayıf bazları içeren problemlerin çözümünde, daha önce zayıf asitler için kullandığımız yolun aynısını takip ederiz. İkisi arasındaki temel fark, burada  $[\text{H}^+]$ ’dan ziyade  $[\text{OH}^-]$  derişimini hesaplayarak işlem yaparız. Böyle bir yaklaşım Örnek 15.10’da verilmektedir.

**Örnek 15.10**

0.40 M amonyak çözeltisinin pH’sı nedir?

**İzlenecek Yol** Buradaki işlem zayıf asitler için kullanılan işleme benzerdir (bakınız Örnek 15.8). Amonyagın iyonlaşmasından sonra, dengedeki çözeltide başlıca türlerin  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{OH}^-$  olduğunu görürüz. Hidrojen iyonu derişimi ise, bazik çözeltiden beklenildiği gibi oldukça küçüktür. Bu nedenle, çözeltideki  $\text{H}^+$  önemsiz bir tür olarak bulunur. Daha önce olduğu gibi, suyun iyonlaşması ihmal edilir. Kavramayı kolaylaştırması açısından, ilgili türleri içeren bir taslağın çizilmesinde yarar vardır:




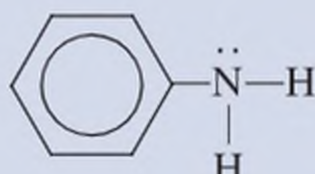
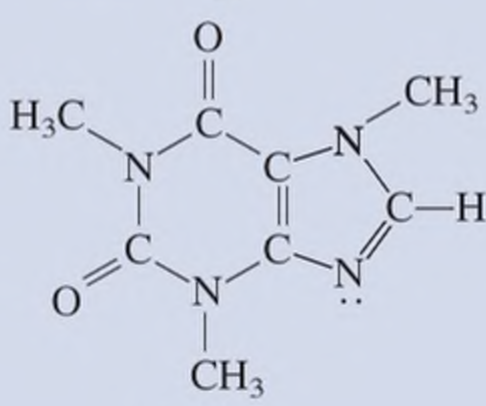
(Devamı)



Amonyagın bazlığını, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti (kırmızı renk) sağlar.

**Animasyon**  
Baz iyonlaşması

**Çizelge 15.4** 25 °C'de Bazı Zayıf Bazların ve Eşlenik Asitlerinin İyonlaşma Sabitleri

Bazın Adı	Formül	Yapı	$K_b^*$	Eşlenik Asidi	$K_a$
Etilamin	$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-\ddot{N}-H$   H	$5,6 \times 10^{-4}$	$C_2H_5NH_3^+$	$1,8 \times 10^{-11}$
Metilamin	$CH_3NH_2$	$CH_3-\ddot{N}-H$   H	$4,4 \times 10^{-4}$	$CH_3NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-11}$
Amonyak	$NH_3$	$H-\ddot{N}-H$   H	$1,8 \times 10^{-5}$	$NH_4^+$	$5,6 \times 10^{-10}$
Piridin	$C_5H_5N$		$1,7 \times 10^{-9}$	$C_5H_5NH^+$	$5,9 \times 10^{-6}$
Anilin	$C_6H_5NH_2$		$3,8 \times 10^{-10}$	$C_6H_5NH_3^+$	$2,6 \times 10^{-5}$
Kafein	$C_8H_{10}N_4O_2$		$5,3 \times 10^{-14}$	$C_8H_{11}N_4O_2^+$	0,19
Üre	$(NH_2)_2CO$	$H-\ddot{N}-C(=O)-\ddot{N}-H$         H     H	$1,5 \times 10^{-14}$	$H_2NCONH_3^+$	0,67

\*Her bir bileşikteki N atomunun bağ yapmamış elektron çifti, bileşiğin bazikliğini sağlar. Üre'de ise baziklik veya  $K_b$  değeri, her iki N atomunun katkısı ile açıklanabilir.

**Çözüm** Aşağıdaki basamakları izleyerek ilerleyelim.

**Adım 1.** Amonyak çözeltisindeki başlıca türler  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  ve  $OH^-$  dir. Suyun iyonlaşması,  $OH^-$  derişimine katkısı çok küçük olduğu için ihmal edebiliriz.

**Adım 2.**  $NH_4^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının mol/L olarak denge derişimlerine  $x$  diyerek özetleyelim:

	$NH_3(suda) + H_2O(s) \rightleftharpoons NH_4^+(suda) + OH^-(suda)$		
Başlangıç (M):	0,40	0,00	0,00
Değişim (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,40 - x$	$x$	$x$

**Adım 3.** Çizelge 15.4'de,  $K_b$  değeri verilmiştir.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,40 - x}$$

(Devamı)



$0,40 - x \approx 0,40$  yaklaşımını uygulayarak.

$$\begin{aligned} 1,8 \times 10^{-5} &= \frac{x^2}{0,40 - x} \approx \frac{x^2}{0,40} \\ x^2 &= 7,2 \times 10^{-6} \\ x &= 2,7 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

elde ederiz. Yaptığımız yaklaşımın doğruluğunu denemek için aşağıdaki ayrışma yüzdesini yazarız.

$$\frac{2,7 \times 10^{-3} M}{0,40 M} \times \%100 = \%0,68$$

Buna göre, yaklaşım geçerlidir.

Adım 4: Dengede,  $[\text{OH}^-] = 2,7 \times 10^{-3} M$  dir. Yani,

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log(2,7 \times 10^{-3}) \\ &= 2,57 \\ \text{pH} &= 14,00 - 2,57 \\ &= 11,43 \end{aligned}$$

**Kontrol** Zayıf bir baz çözeltisinden beklediğimiz gibi, hesaplanan pH bazıktır. Zayıf ve kuvvetli bir baz arasındaki farkı görmek için  $0,40 M$  KOH (kuvvetli baz) çözeltisi için pH hesabını yaparak sonuçları karşılaştırınız.

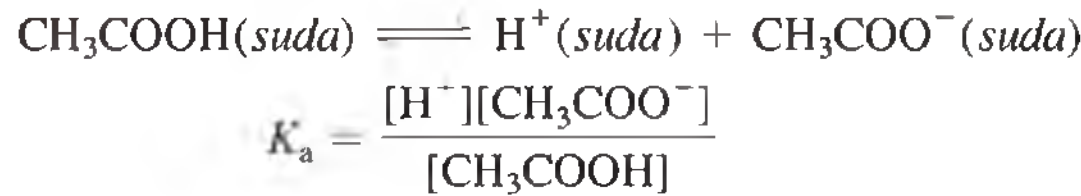
**Alıştırma**  $0,26 M$ ’lık metilamin çözeltisinin pH’sını hesaplayınız (Çizelge 15.4’e bakınız).

Yüzde 5’lik kural (s. 682) bazlara da uygulanabilir.

Benzer problem: 15.55.

## 15.7 Asit ve Eşlenik Bazların İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki

Bir asit ve onun eşlenik bazının iyonlaşma sabitleri arasındaki ilişki, asetik asit örnek alınarak aşağıdaki gibi türetilir:



Sodyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) çözeltisinden sağlanan eşlenik baz  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  aşağıdaki eşitliğe göre su ile tepkimeye girer.



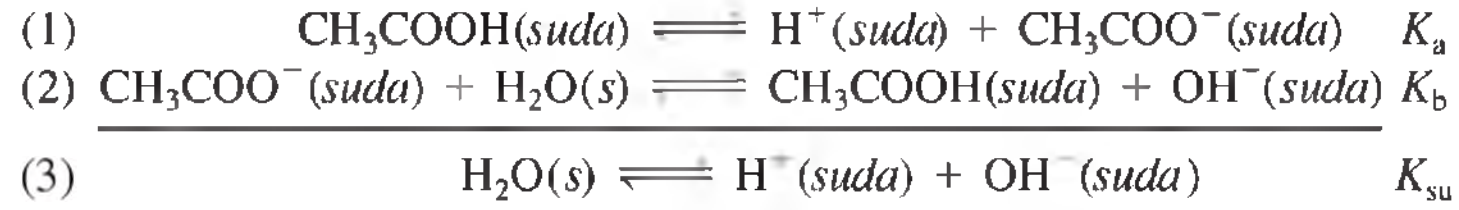
Yukarıdaki eşlenik bazın iyonlaşma sabitini aşağıdaki şekilde yazarız.

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Eşlenik asit ve eşlenik baz iyonlaşma sabitinin çarpımı  $K_{su}$  sabitini verir.

$$\begin{aligned} K_a K_b &= \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= K_{su} \end{aligned}$$

Bu sonuç başlangıçta tuhaf gelebilir. Ancak, iki eşitliğin toplamının suyun iyonlaşmasını vermesiyle durum daha iyi anlaşılabilir.



Bu örnek, kimyasal dengelerin kurallarından birini gösterir: İki tepkime üçüncü bir tepkimeyi vermek üzere toplandığı zaman, üçüncü tepkimenin denge sabiti, toplanan iki tepkimenin denge sabitlerinin çarpımıdır (bakınız Bölüm 14.2). Yani, herhangi bir eşlenik asit-baz çifti için aşağıdaki ifade daima doğrudur.

$$K_a K_b = K_{su} \quad (15.12)$$

Eşitlik 15.12 aşağıdaki gibi tekrar düzenlenirse;

$$K_a = \frac{K_{su}}{K_b} \quad K_b = \frac{K_{su}}{K_a}$$

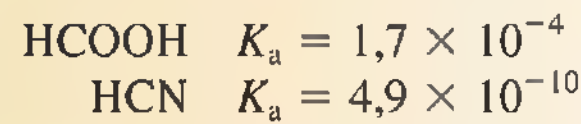
Bu bizi şu önemli yoruma götürür: asit ne kadar kuvvetli ise ( $K_a$  değeri büyük), eşlenik bazı o kadar zayıftır ( $K_b$  değeri küçük). Tabiki bu cümlemin tam terside geçerlidir (Çizelgeler 15.3 ve 15.4'e bakınız).

Asetik asitin ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) eşlenik bazının ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )  $K_b$  değerini hesaplamak için Eşitlik 15.12'yi kullanabiliriz. Bunun için önce Çizelge 15.3'den  $\text{CH}_3\text{COOH}$  için  $K_a$  değerini bulur ve yukarıdaki eşitlikte yerine koyarız.

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{K_{su}}{K_a} \\ &= \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} \\ &= 5,6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

### Kavramların Değerlendirilmesi

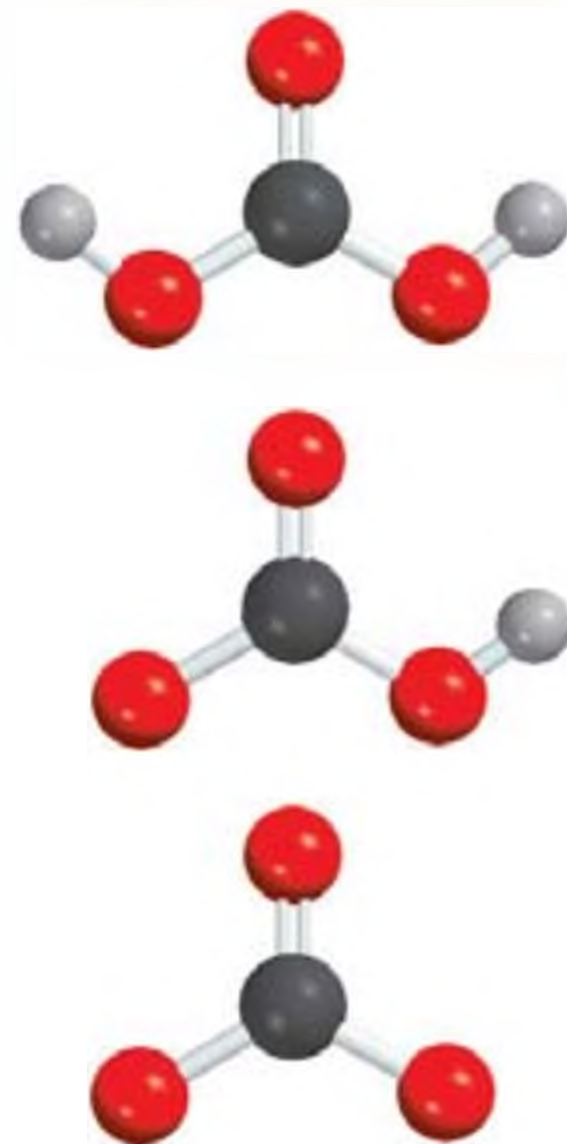
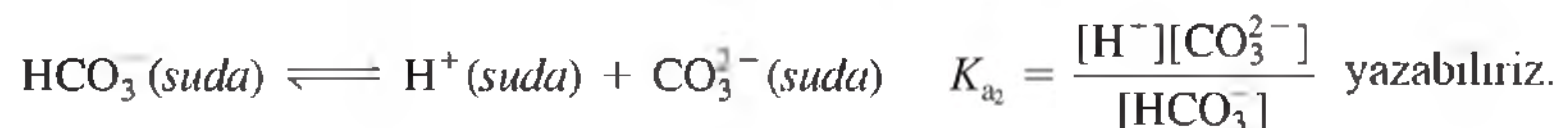
Aşağıdaki iki asiti ve onların iyonlaşma sabitlerini göz önüne alınız.



Hangi eşlenik baz ( $\text{HCOO}^-$  veya  $\text{CN}^-$ ) daha kuvvetlidir?

## 15.8 İki Protonlu ve Çok Protonlu Asitler

İki ve çok protonlu asitler, molekül başına birden çok hidrojen iyonu verdiklerinden tek protonlu asitlere göre daha karmaşıktır. Bu asitler basamaklı olarak iyonlaşırlar ve her basamakta bir proton kaybederler. İyonlaşma sabiti ifadesi her bir iyonlaşma basamağı için ayrı ayrı yazılabilir. Sonuç olarak böyle bir asit çözeltisindeki türlerin derişimlerini hesaplamak için, iki ya da daha çok denge sabiti ifadesi kullanılmalıdır. Örneğin, karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) için:



Yukarıdan aşağıya:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , ve  $\text{CO}_3^{2-}$ .



Birinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın ikinci iyonlaşma basamağında asit olduğuna dikkat ediniz.

Çizelge 15.5’de (s.692) bazı iki protonlu asitlerin ve çok protonlu bir asit olan  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ’ün iyonlaşma sabitleri vermektedir. Herhangi bir asitin birinci iyonlaşma sabiti, ikinci iyonlaşma sabitinden, buda üçüncü iyonlaşma sabitinden daha büyüktür vs. Nötr bir molekülden bir  $\text{H}^+$  iyonunu uzaklaştırmak, oluşan negatif yüklü iyondan bir diğer  $\text{H}^+$  iyonunu uzaklaştırmaktan daha kolay olduğundan, birinci iyonlaşma sabitinin ikincisinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Örnek 15.11’de, sulu çözeltide iki protonlu bir asidin tüm türlerinin denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmektedir.

### Örnek 15.11

Okzalik asit ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) başlıca ağartma ve temizleme maddesi olarak (örneğin kütvetteki kirleri temizlemek için) kullanılan zehirli bir maddedir.  $0.10\text{ M}$   $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  çözeltisinde dengedeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Sulu çözeltide iki protonlu asidin türlerinin denge derişimlerinin tayini tek protonlu asitlere göre çok daha karmaşıktır. Örnek 15.8’de tek protonlu bir asit için kullanılan işlemi her bir basamak için tekrarlarız. İyonlaşmanın birinci basamağında açığa çıkan eşlenik bazın, ikinci basamaktaki iyonlaşmada asit olduğuna dikkat ediniz.

**Çözüm** Aşağıdaki basamakları takip edelim.

**Adım 1.** Bu basamakta çözeltideki başlıca türler iyonlaşmamış asit olan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ile  $\text{H}^+$  iyonları ve eşlenik baz olan  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ’dir.

**Adım 2.**  $\text{H}^+$  ve  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  iyonlarının denge derişimlerini (mol/L),  $x$  olarak gösterelim. Bu durumda:

	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{suda})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{suda}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0.10		0.00      0.00
Değişme (M):	$-x$		$+x$ $+x$
Denge (M):	$0.10 - x$		$x$ $x$

**Adım 3:** Çizelge 15.5’den

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$0,10 - x \approx 0,10$  yaklaşımı uygulanarak aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

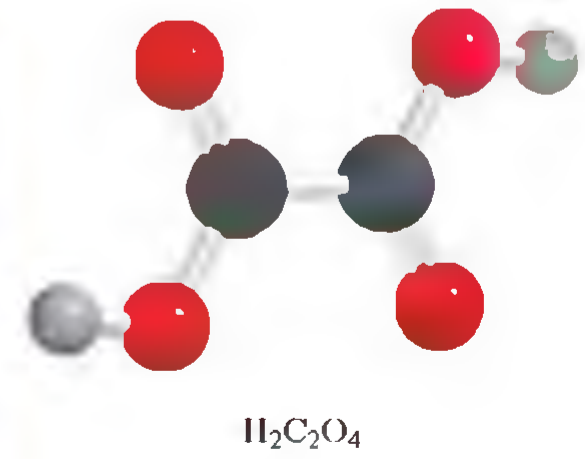
$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2}\text{ M}$$

Yaklaşım ile yapılan ihmali kontrol edelim.

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\text{ M}}{0,10\text{ M}} \times \%100 = \%81$$

(Devamı)



Birinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın ikinci iyonlaşma basamağında asit olduğuna dikkat ediniz.

Çizelge 15.5’de (s.692) bazı iki protonlu asitlerin ve çok protonlu bir asit olan  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ’ün iyonlaşma sabitleri vermektedir. Herhangi bir asitin birinci iyonlaşma sabiti, ikinci iyonlaşma sabitinden, buda üçüncü iyonlaşma sabitinden daha büyüktür vs. Nötr bir molekülden bir  $\text{H}^+$  iyonunu uzaklaştırmak, oluşan negatif yüklü iyondan bir diğer  $\text{H}^+$  iyonunu uzaklaştırmaktan daha kolay olduğundan, birinci iyonlaşma sabitinin ikincisinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Örnek 15.11’de, sulu çözeltide iki protonlu bir asidin tüm türlerinin denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmektedir.

### Örnek 15.11

Okzalik asit ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) başlıca ağartma ve temizleme maddesi olarak (örneğin kütvetteki kirleri temizlemek için) kullanılan zehirli bir maddedir.  $0.10\text{ M}$   $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  çözeltisinde dengedeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Sulu çözeltide iki protonlu asidin türlerinin denge derişimlerinin tayini tek protonlu asitlere göre çok daha karmaşıktır. Örnek 15.8’de tek protonlu bir asit için kullanılan işlemi her bir basamak için tekrarlarız. İyonlaşmanın birinci basamağında açığa çıkan eşlenik bazın, ikinci basamaktaki iyonlaşmada asit olduğuna dikkat ediniz.

**Çözüm** Aşağıdaki basamakları takip edelim.

**Adım 1.** Bu basamakta çözeltideki başlıca türler iyonlaşmamış asit olan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ile  $\text{H}^+$  iyonları ve eşlenik baz olan  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ’dir.

**Adım 2.**  $\text{H}^+$  ve  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  iyonlarının denge derişimlerini (mol/L),  $x$  olarak gösterelim. Bu durumda:

	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{suda})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{suda}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0.10		0.00      0.00
Değişme (M):	$-x$		$+x$ $+x$
Denge (M):	$0.10 - x$		$x$ $x$

**Adım 3:** Çizelge 15.5’den

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$0,10 - x \approx 0,10$  yaklaşımı uygulanarak aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

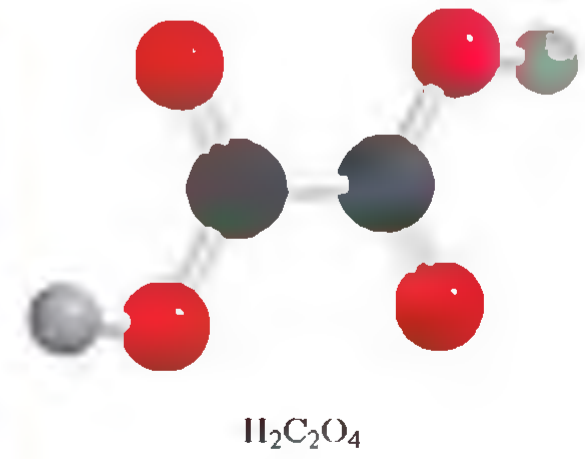
$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2}\text{ M}$$

Yaklaşım ile yapılan ihmali kontrol edelim.

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\text{ M}}{0,10\text{ M}} \times \%100 = \%81$$

(Devamı)





Birinci iyonlaşma basamağındaki eşlenik bazın ikinci iyonlaşma basamağında asit olduğuna dikkat ediniz.

Çizelge 15.5’de (s.692) bazı iki protonlu asitlerin ve çok protonlu bir asit olan  $H_3PO_4$ ’ün iyonlaşma sabitleri vermektedir. Herhangi bir asitin birinci iyonlaşma sabiti, ikinci iyonlaşma sabitinden, buda üçüncü iyonlaşma sabitinden daha büyüktür vs. Nötr bir molekülden bir  $H^+$  iyonunu uzaklaştırmak, oluşan negatif yüklü iyondan bir diğer  $H^+$  iyonunu uzaklaştırmaktan daha kolay olduğundan, birinci iyonlaşma sabitinin ikincisinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Örnek 15.11’de, sulu çözeltide iki protonlu bir asidin tüm türlerinin denge derişimlerinin hesaplanması gösterilmektedir.

### Örnek 15.11

Okzalik asit ( $C_2H_2O_4$ ) başlıca ağartma ve temizleme maddesi olarak (örneğin kütvetteki kirleri temizlemek için) kullanılan zehirli bir maddedir.  $0.10\ M\ C_2H_2O_4$  çözeltisinde dengedeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Sulu çözeltide iki protonlu asidin türlerinin denge derişimlerinin tayini tek protonlu asitlere göre çok daha karmaşıktır. Örnek 15.8’de tek protonlu bir asit için kullanılan işlemi her bir basamak için tekrarlarız. İyonlaşmanın birinci basamağında açığa çıkan eşlenik bazın, ikinci basamaktaki iyonlaşmada asit olduğuna dikkat ediniz.

**Çözüm** Aşağıdaki basamakları takip edelim.

**Adım 1.** Bu basamakta çözeltideki başlıca türler iyonlaşmamış asit olan  $H_2C_2O_4$  ile  $H^+$  iyonları ve eşlenik baz olan  $HC_2O_4^-$ ’dir.

**Adım 2.**  $H^+$  ve  $HC_2O_4^-$  iyonlarının denge derişimlerini (mol/L),  $x$  olarak gösterelim. Bu durumda:

	$H_2C_2O_4(suda)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(suda) + HC_2O_4^-(suda)$
Başlangıç (M):	0.10		0.00      0.00
Değişme (M):	$-x$		$+x$ $+x$
Denge (M):	$0.10 - x$		$x$ $x$

**Adım 3:** Çizelge 15.5’den

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$0,10 - x \approx 0,10$  yaklaşımı uygulanarak aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$6,5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

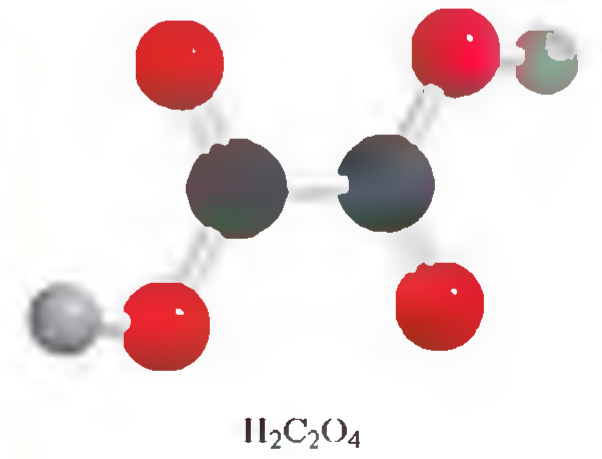
$$x^2 = 6,5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8,1 \times 10^{-2}\ M$$

Yaklaşım ile yapılan ihmali kontrol edelim.

$$\frac{8,1 \times 10^{-2}\ M}{0,10\ M} \times \%100 = \%81$$

(Devamı)



Çizelge 15.5

25°C'de Bazı İki Protonlu Asitlerin ve Çok Protonlu Asitin ve Onların Eşlenik Bazlarının İyonlaşma Sabitleri

Asidin Adı	Formülü	Yapısı	$K_a$	Eşlenik Bazı	$K_b$
Sülfürik asit	$H_2SO_4$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O-H \\    \\ O \end{array}$	çok büyük	$HSO_4^-$	çok küçük
Hidrojen sülfat iyonu	$HSO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O^- \\    \\ O \end{array}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$SO_4^{2-}$	$7,7 \times 10^{-13}$
Okzalik asit	$H_2C_2O_4$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ H-O-C-C-O-H \end{array}$	$6,5 \times 10^{-2}$	$HC_2O_4^-$	$1,5 \times 10^{-13}$
Hidrojen okzalat iyonu	$HC_2O_4^-$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ H-O-C-C-O^- \end{array}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$C_2O_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-10}$
Sülfüröz asit*	$H_2SO_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O-H \end{array}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$HSO_3^-$	$7,7 \times 10^{-13}$
Hidrojen sülfid iyonu	$HSO_3^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-S-O^- \end{array}$	$6,3 \times 10^{-8}$	$SO_3^{2-}$	$1,6 \times 10^{-7}$
Karbonik asit	$H_2CO_3$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-C-O-H \end{array}$	$4,2 \times 10^{-7}$	$HCO_3^-$	$2,4 \times 10^{-8}$
Hidrojen karbonat iyonu	$HCO_3^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-C-O^- \end{array}$	$4,8 \times 10^{-11}$	$CO_3^{2-}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Hidrosülfürik asit	$H_2S$	$H-S-H$	$9,5 \times 10^{-8}$	$HS^-$	$1,1 \times 10^{-7}$
Hidrojen sülfür iyonu <sup>1</sup>	$HS^-$	$H-S^-$	$1 \times 10^{-19}$	$S^{2-}$	$1 \times 10^5$
Fosforik asit	$H_3PO_4$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-P-O-H \\   \\ O \\   \\ H \end{array}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$H_2PO_4^-$	$1,3 \times 10^{-12}$
Dihidrojen fosfat iyonu	$H_2PO_4^-$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-P-O^- \\   \\ O \\   \\ H \end{array}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$HPO_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-7}$
Hidrojen fosfat iyonu	$HPO_4^{2-}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-O-P-O^- \\   \\ O^- \end{array}$	$4,8 \times 10^{-13}$	$PO_4^{3-}$	$2,1 \times 10^{-2}$

\* $H_2SO_3$  hiçbir zaman izole olmaz ve  $SO_2$  sulu çözeltisinde sadece az derişimde oluşur. Burada  $K_a$  şu tepkimeye aittir:  $SO_2(g) + H_2O(s) \rightleftharpoons H^+(suda) + HS^-(suda)$ .<sup>1</sup> $HS^-$  'nin iyonlaşma sabiti çok düşük ve ölçülmesi zordur. Burada verilen değer sadece bir tahmindir.



Açıkça görüldüğü gibi, yaptığımız yaklaşım yani ihmal geçerli değildir. Bu nedenle, ikinci dereceden eşitliğin çözülmesi gerekir.

$$x^2 + 6,5 \times 10^{-2}x - 6,5 \times 10^{-3} = 0$$

çözüm yapıldığında  $x = 0,054 \text{ M}$  bulunur.

*Adım 4:* İyonlaşmanın birinci basamağı için dengeye ulaşıldığında derişimler aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 0,054 \text{ M} \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= 0,054 \text{ M} \\ [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= (0,10 - 0,054) \text{ M} = 0,046 \text{ M} \end{aligned}$$

Bir sonraki aşamada, ikinci iyonlaşma basamağını düşünelim.

*Adım 1:* Bu basamakta başlıca türler, ikinci iyonlaşma basamağında asit olarak davranan  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  ile  $\text{H}^+$  ve eşlenik baz olan  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dir.

*Adım 2:*  $\text{H}^+$  ve  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  iyonlarının denge derişimlerini (mol/L)  $y$  diyerek özetlersek:

	$\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{suda})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{suda})$	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{suda})$
Başlangıç (M):	0,054		0,054		0,00
Değişme (M):	$-y$		$+y$		$+y$
Denge (M):	$0,054 - y$		$0,054 + y$		$y$

*Adım 3:* Çizelge 15.5'den

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \\ 6,1 \times 10^{-5} &= \frac{(0,054 + y)(y)}{(0,054 - y)} \end{aligned}$$

Yaklaşım uygulayıp ihmalleri yaparsak:  $0,054 + y \approx 0,054$  ve  $0,054 - y \approx 0,054$ .

$$\frac{(0,054)(y)}{(0,054)} = y = 6,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

İhmallerin sağlanmasını yapalım:

$$\frac{6,1 \times 10^{-5} \text{ M}}{0,054 \text{ M}} \times \%100 = \%0,11$$

Görüldüğü gibi yaklaşım yani ihmal geçerlidir.

*Adım 4:* Dengeye bütün türlerin derişimleri:

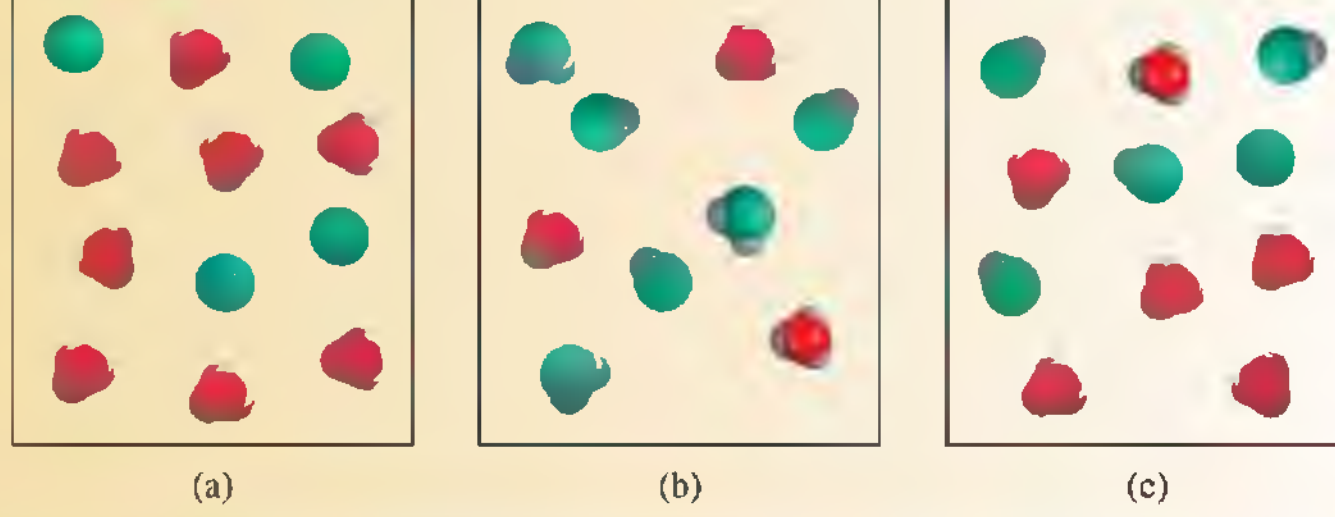
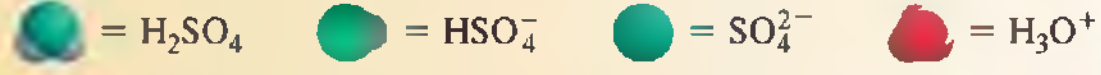
$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= 0,046 \text{ M} \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= (0,054 - 6,1 \times 10^{-5}) \text{ M} = 0,054 \text{ M} \\ [\text{H}^+] &= (0,054 + 6,1 \times 10^{-5}) \text{ M} = 0,054 \text{ M} \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= 6,1 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= 1,0 \times 10^{-14} / 0,054 = 1,9 \times 10^{-13} \text{ M} \end{aligned}$$

Benzer problem: 15.66.

**Alıştırma** 0,20 M okzalik asit çözeltisinde  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ve  $\text{H}^+$  derişimlerini hesaplayınız.

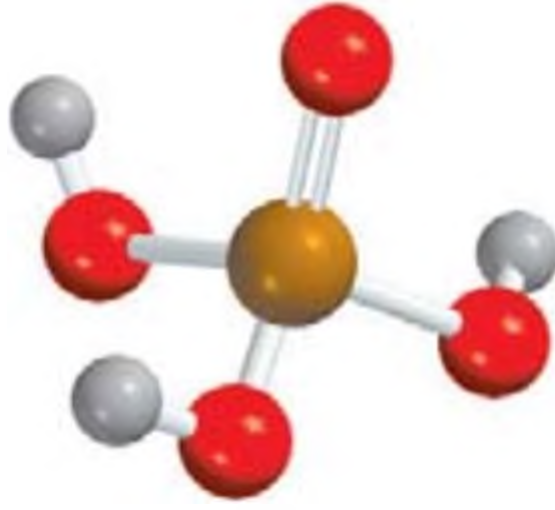
### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda gösterilen çizimlerden hangisi bir sülfürik asit çözeltisini temsil eder? Basitleştirmek için su molekülleri gösterilmemiştir.

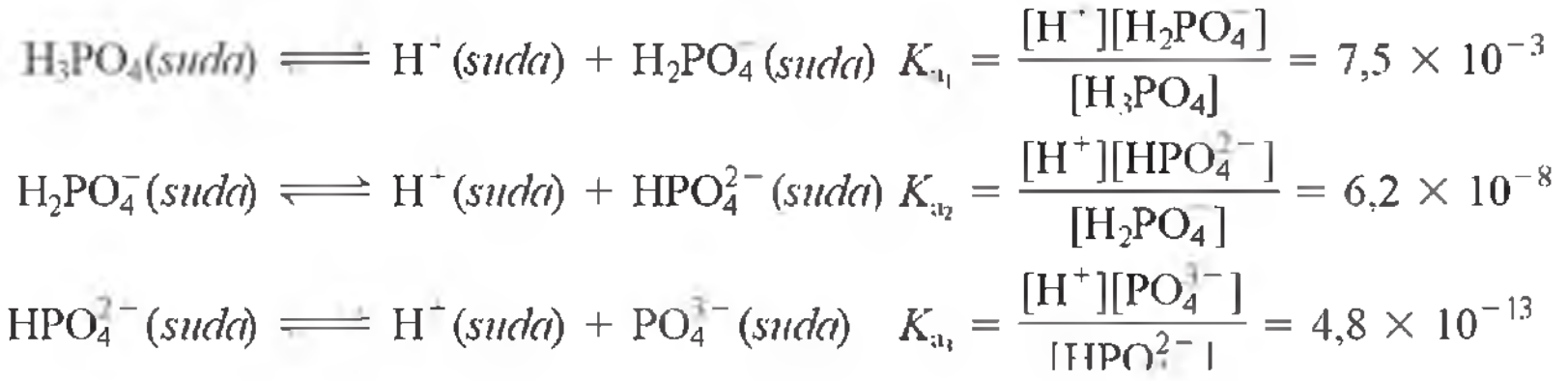


Örnek 15.11'den görüldüğü gibi  $K_{a1} \gg K_{a2}$  olduğunda, iki protonlu asitlerin  $\text{H}^+$  iyonu derişimini sadece birinci iyonlaşma basamağınca belirlenir. Ayrıca, ikinci iyonlaşma basamağındaki eşenik bazın derişimi *sayısal olarak*  $K_{a2}$  değerine eşittir.

Fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), iyonlaşabilen üç hidrojen atomuna sahip çok protonlu bir asittir:



$\text{H}_3\text{PO}_4$

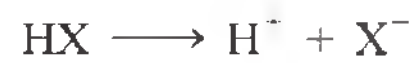


Fosforik asit çok protonlu bir zayıf asit olup, iyonlaşma sabitleri ikinci ve üçüncü basamaklara doğru belirgin bir şekilde azalır. Yani, fosforik asit içeren bir çözeltide en fazla olan tür iyonlaşmamış  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'dir. Diğer yandan,  $\text{H}^+$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonları başlıca türler olup diğer türler çok az miktardadırlar.

## 15.9 Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti

Bir asidin kuvveti, çözücünün özellikleri ve sıcaklık gibi etmenlere ve en önemlisi de asidin molekül yapısına bağlıdır. İki asidin molekül yapısına bağlı olan kuvvetlerini aynı çözücü, aynı sıcaklık ve aynı derişimdeki durumlarını dikkate alarak karşılaştırabiliriz.

Bir  $\text{HX}$  asidini ele alalım. Asidin kuvveti onun iyonlaşma eğilimi ile ölçülür.

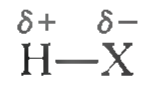


Çizelge 15.6

Hidrojen Halojenürler İçin Bağ Entalpileri ve Hidrohalik Asitler İçin Asit Kuvvetleri

Bağ	Bağ Entalpisi (kJ/mol)	Asit Kuvveti
H—F	568,2	zayıf
H—Cl	431,9	kuvvetli
H—Br	366,1	kuvvetli
H—I	298,3	kuvvetli

Bir asidin iyonlaşma miktarını iki faktör etkiler. Bunlardan birincisi H—X bağının kuvvetidir ve bağ kuvveti arttıkça HX molekülündeki bağı koparmak güçleşeceğinden asit *daha zayıf* olur. Diğer faktör ise H—X bağının polarlığıdır. Polar bir bağda H ve X'in elektronegatiflikleri arasındaki farktan dolayı yük dağılımı şöyle olur:



Eğer bağ büyük oranda polarlaşmışsa, yani H ve X atomları üzerinde büyük bir pozitif ve negatif yük birikimi varsa, HX zayıf asitinin H<sup>+</sup> ve X<sup>-</sup> iyonlarına ayrışma eğilimi artacaktır. Bu nedenle HX bağının yüksek polarlığa sahip olması, *daha kuvvetli* bir asidi tanımlar. Aşağıda inceleyeceğimiz bazı örneklerde olduğu gibi, bağ kuvveti ya da bağ polarlık derecesi asidin kuvvetini belirlemede önemli rol oynamaktadır.

### Hidrohalik Asitleri

Halojenler, halojenür asitleri (HF, HCl, HBr ve HI) olarak adlandırılan bir seri ikili asitleri oluştururlar. Peki, hangi faktör (bağ kuvveti ya da bağ polarlığı) bu ikili asitlerin kuvvetini belirlemede baskındır? İlk olarak, bu asitlerin her birinde H — X bağının kuvvetini inceleyelim. Çizelge 15.6'den dört hidrojen halojenür içinde HF'nin en yüksek bağ enerjisine, HI'nin ise en düşük bağ enerjisine sahip olduğu görülmektedir. H—F bağı koparmak için 568,2 kJ/mol enerji gerekli iken, H—I bağı koparmak için gereken enerji sadece 298,3 kJ/mol'dür. Bağ enerjilerini dikkate aldığımızda, HI en kuvvetli asit olmalıdır. Çünkü bağı koparmak ve H<sup>+</sup> ile I<sup>-</sup> iyonlarını oluşturmak en kolaydır. İkinci dikkate alınması gereken H—X bağının polarlığıdır. Asitlerin bu serisinde, HF'den HI'ye doğru bağın polarlığı azalır. Çünkü, F atomu halojenler içerisinde en elektronegatif olanıdır (Şekil 9.5'e bakınız). Bağın polarlığını dikkate aldığımızda, HF en kuvvetli asit olmalıdır. Çünkü H ve F atomları üzerinde büyük bir pozitif ve negatif yük birikimi vardır. Bu nedenle ikili asitlerin kuvvetini belirlemede birbiriyle yarışan iki faktörü dikkate almanız gerekir. Gerçekte, HI'nin kuvvetli bir asit ve HF'nin zayıf bir asit olması, bağ enerjisinin ikili asitlerin asitlik kuvvetini belirlemede baskın faktör olduğunu gösterir. İkili asitlerin bu serisinde, daha zayıf bağ daha kuvvetli asit demektir. Bu asitlerin kuvveti aşağıdaki sırada artar:



### Oksiasitler

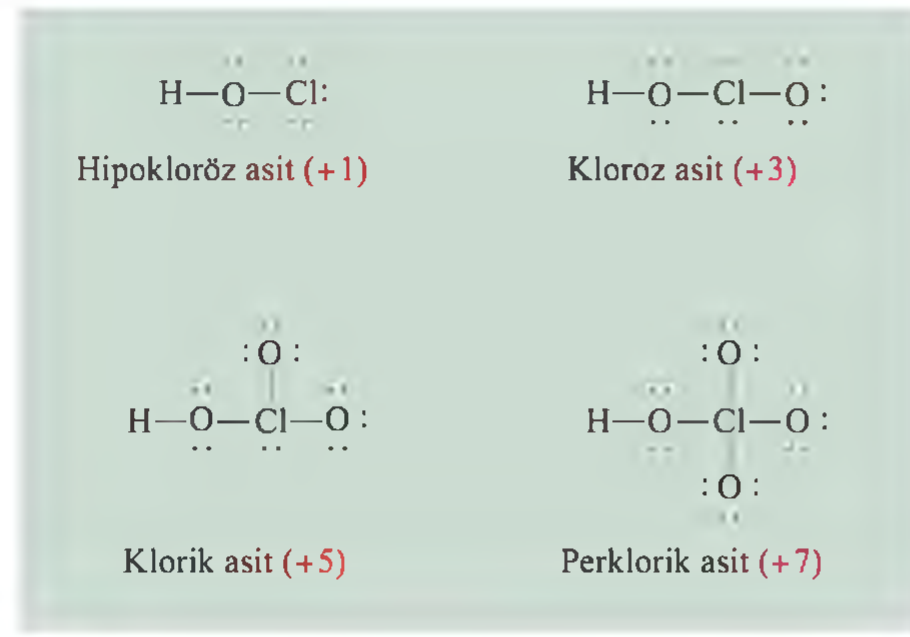
Şimdi oksiasitleri inceleyelim. Bölüm 2'de öğrendiğimiz gibi, oksiasitler; hidrojen, oksijen ve merkezde bulunan bir başka elementi (Z) içerir. Şekil 15.5 bazı yaygın oksoasitlerin Lewis yapılarını gösterir. Görüldüğü gibi, bu asitler yapılarında bulunan

Hidrohalik asitlerin kuvveti  
HF'den HI'ya artar.

İnorganik asitlerin adlandırılmasını gözden geçirmek için, Bölüm 2.8'e bakınız (s. 62).







**Şekil 15.6** Klorun oksiasitlerinin Lewis yapıları. Klor atomunun yükseltgenme basamağı parantez içinde gösterilmiştir. Basitleştirmek için, formal yükler gösterilmemiştir. Hipokloröz asit,  $\text{HClO}$  olarak yazılmasına rağmen H atomu, O atomuna bağlıdır.

$\text{HClO}_4$  en kuvvetli asittir. Çünkü Cl atomuna bağlanan O atomlarının sayısı en fazladır. Bu asitlerin kuvveti aşağıdaki gibi azalır:



Örnek 15.12’de asitlerin moleküler yapılarına bağlı olarak kuvvetleri karşılaştırılmaktadır.

### Örnek 15.12

Verilen şu oksiasitlerin bağıl kuvvetlerini tahmin ediniz: (a)  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$  ve  $\text{HIO}$ ; (b)  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HNO}_2$ .

**İzlenecek Yol** Öncelikle moleküler yapılarını inceleyelim. (a)’da üç asit benzer yapıya sahiptirler, ancak merkez atomları (Cl, Br ve I) farklıdır. Hangi merkez atomu en elektronegatifdir? (b)’de asitler aynı merkez atomuna (N) sahiptirler, ancak O atomlarının sayısında farklılık vardır. Bu iki asidin her birinde N’nin yükseltgenme basamağı nedir?

**Çözüm** (a) Bu asitlerin hepsi aynı yapıda ve halojenler aynı yükseltgenme basamağına (+1) sahiptir. Elektronegatiflik ise Cl’den I’a doğru azaldığından, Cl atomu O atomu ile bağ yaptığı elektron çiftini kendine en büyük kuvvetle çeker. Sonuç olarak O—H bağı  $\text{HClO}$  da en çok polar ve  $\text{HIO}$ ’da en az polardır. Yani, asitlerin kuvveti aşağıdaki gibi sıralanır:



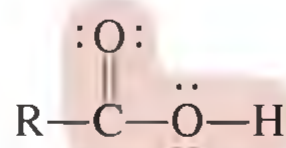
(b)  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HNO}_2$ ’nin yapıları Şekil 15.5’de gösterilmiştir. N’nin yükseltgenme basamağı  $\text{HNO}_3$  de +5 ve  $\text{HNO}_2$  de +3’üdür.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ’den daha güçlü bir asittir.

**Alıştırma**  $\text{HClO}_2$  veya  $\text{HClO}_3$ ’den hangisi daha zayıf asittir?

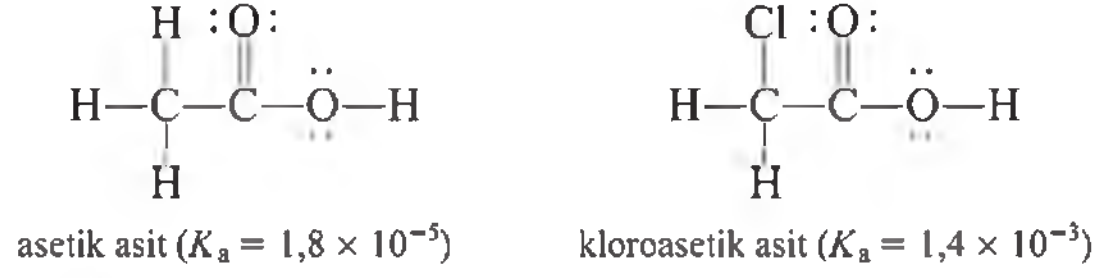
**Benzer problem:** 15.70.

## Karboksilik Asitler

Şimdiye kadar olan tartışmalarımızda inorganik asitler üzerinde durduk. Burada incelenecek olan organik asitler, Lewis yapıları aşağıdaki şekilde gösterilebilen karboksilik asitlerdir.



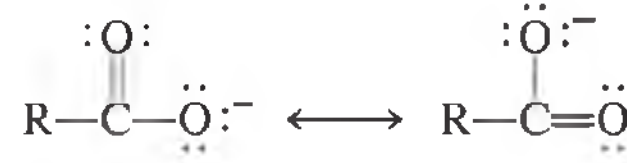
Burada R asit molekülünün bir kısmını, gölgeli kısım ise *karboksil* grubunu, —COOH, göstermektedir. Karboksilik asitlerin kuvveti R grubunun yapısına bağlıdır. Örneğin, asetik asit ve kloroasetik asiti düşünelim:



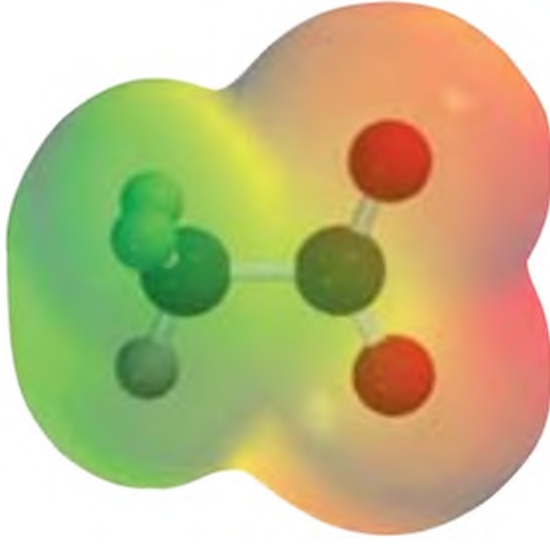
Kloroasetik asitteki elektronegatif Cl atomunun varlığı elektron yoğunluğunu R grubuna doğru kaydırır. Böylece O—H bağı daha polar olur ve sonuç olarak asitin iyonlaşma eğilimi artar:



Karboksilat anyonu ( $\text{RCOO}^-$ ) olarak adlandırılan karboksilik asitin eşlenik bazı, rezonans özellik gösterebilmektedir:



Moleküler orbital kuramına göre, bir anyonun kararlılığı elektron yoğunluğunun diğer atomlar üzerine dağılması ya da delokalize olmasıyla artar. Elektron delokalizasyonu ne kadar büyük ölçüde olursa, anyon o derece kararlı olur ve asit ise o derece iyonlaşma eğilimi gösterir. Örneğin, benzen halkası elektron delokalizasyonunu kolaylaştırdığından (bakınız s. 455), benzoik asit ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$ ), asetik asitten ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) daha kuvvetli bir zayıf asittir. Çünkü, elektron delokalizasyonundan dolayı benzoat anyonu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ) asetat anyonundan ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) daha kararlı olur.



Asetat iyonunun elektrostatik potansiyel haritası. Elektron yoğunluğu eşit iki O atomu arasında dağılmıştır.

"Hidroliz" kelimesi, Yunanca "su" anlamındaki *hidro* ve "birbirinden ayırma" anlamındaki *liz* kelimelerinden türetilmiştir.

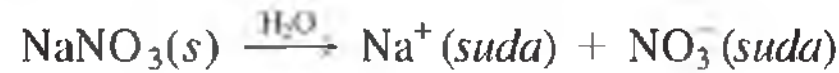
Gerçekte, tüm pozitif iyonlar suda asidik çözelti oluşturur.

## 15.10 Tuzların Asit–Baz Özellikleri

Bölüm 4.3’de belirtildiği gibi, tuz bir asit ile bir bazın tepkimesinden oluşan iyonik bir bileşiktir. Tuzlar suda tamamen iyonlaşan kuvvetli elektrolitlerdir. *Tuz hidrolizi* terimi, *bir tuzun katyonu, anyonu veya her ikisinin su ile tepkimesini* belirtir. Tuz hidrolizi genellikle bir çözeltinin pH’sını etkiler.

### Nötral Çözeltileri Oluşturan Tuzlar

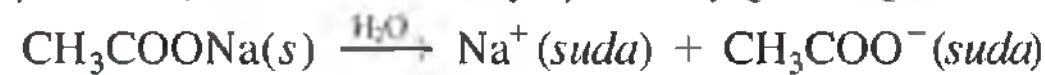
Bir alkali metal iyonu ya da toprak alkali metal iyonu ( $\text{Be}^{2+}$  hariç) ile kuvvetli bir asidin eşlenik bazını (örneğin  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ve  $\text{NO}_3^-$ ) içeren tuzlar önemli ölçüde hidroliz olmazlar ve çözeltilerinin nötr olduğu söylenebilir. Örneğin  $\text{HNO}_3$  ile  $\text{NaOH}$ ’ın tepkimesinden oluşan tuz,  $\text{NaNO}_3$ , suda çözündüğünde tamamen iyonlaşır ve nötrdür:



Tuzun çözünmesiyle oluşan hidratize  $\text{Na}^+$  iyonu, çözeltiye ne  $\text{H}^+$  sağlar ne de  $\text{H}^+$  alır.  $\text{NO}_3^-$  iyonu, kuvvetli bir asit olan  $\text{HNO}_3$ ’ün eşlenik bazıdır ve  $\text{H}^+$  iyonlarına karşı bir ilgiye sahip değildir. Sonuç olarak  $\text{Na}^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonlarını içeren bir çözeltinin pH’sı 7 olup, nötrdür.

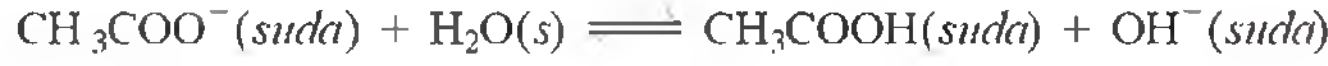
### Bazik Çözelti Oluşturan Tuzlar

Bir kuvvetli baz ve bir zayıf asitten oluşan tuzun çözeltisi ise baziktir. Örneğin, sodyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) tuzunun suda ayrışması aşağıdaki gibidir:





Hidratize  $\text{Na}^+$  iyonu, asidik ya da bazik özelliğe sahip değildir. Ancak asetat iyonu,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , zayıf bir asit olan  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 'in eşlenik bazıdır. Bu nedenle  $\text{H}^+$  iyonlaşma karşı ilgiye sahiptir. Asetat iyonunun hidroliz tepkimesi şöyledir:



Bu tepkime  $\text{OH}^-$  iyonları oluşturduğu için sodyum asetat çözeltisi bazik olacaktır. Bu hidroliz tepkimesinin denge sabiti aynı zamanda  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  için baz iyonlaşma sabitidir. Bu denge ifadesini şöyle yazınız (s.689'a bakınız):

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Hidroliz olan her  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  bir  $\text{OH}^-$  oluşturduğundan, dengedeki  $\text{OH}^-$  derişimini hidroliz olan  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  derişim ile aynı olacaktır. *Yüzde hidrolizi* şöyle tanımlayabiliriz:

$$\begin{aligned} \% \text{ hidroliz} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{hidroliz}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{başlangıç}}} \times \%100 \\ &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{denge}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{başlangıç}}} \times \%100 \end{aligned}$$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  tuzunun hidrolizini içeren bir hesaplama Örnek 15.13'de gösterilmektedir. Tuzların hidrolizini içeren problemlerin çözümünde, daha önce zayıf asit ya da bazlar için izlediğimiz yolu takip ederiz.

### Örnek 15.13

0,15 M sodyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. Yüzde kaç hidroliz olur?

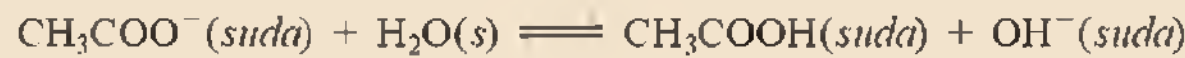
**İzlenecek Yol** Tuz nedir? Çözeltide  $\text{CH}_3\text{COONa}$  tuzu  $\text{Na}^+$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  iyonlarına tamamen ayrışır. Daha önce gördüğümüz gibi,  $\text{Na}^+$  iyonu su ile tepkimeye girmez ve çözeltinin pH'sını etkilemez.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  iyonu, zayıf asit olan  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 'in eşlenik bazıdır. Bu nedenle,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{OH}^-$  oluşturmak üzere su ile tepkimeye girer ve çözelti bazik olur.

### Çözüm

**Adım 1:** 0,15 M sodyum asetat çözeltisi ile başladığımız için, iyonlaşmadan sonra iyonların derişimleri de 0,15 M'a eşit olur:

	$\text{CH}_3\text{COONa}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{suda}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{suda})$		
Başlangıç (M):	0,15	0	0
Değişme (M):	-0,15	+0,15	+0,15
Son derişim (M):	0	0,15	0,15

Bu iyonlardan sadece asetat iyonu su ile tepkimeye girecektir.



Dengede, çözeltideki başlıca türler,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ve  $\text{OH}^-$  dir.  $\text{H}^+$  iyonunun derişimi bazik bir çözeltiden beklediği gibi çok düşüktür. Bu yüzden  $\text{H}^+$  iyonu önemsiz tür olarak işlem görür. Suyun iyonlaşmasını ise ihmal ederiz.

(Devamı)

Metal iyonlarının asidik çözelti oluşturma mekanizması, s. 701'de verilmiştir.

*Adım 2:*  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının derişimlerini (mol/L),  $x$  olarak gösterelim.

	$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{suda}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{suda}) + \text{OH}^- (\text{suda})$		
Başlangıç ( $M$ ):	0,15	0,00	0,00
Değişme ( $M$ ):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge ( $M$ ):	$0,15 - x$	$x$	$x$

*Adım 3:* Yukarıdakilerden ve Çizelge 15.3'den, hidrolizin denge sabiti ya da baz iyonlaşma sabitini şöyle yazarız:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x}$$

$K_b$  çok küçük ve bazın başlangıç derişimi büyük olduğundan ,  $0,15 - x \approx 0,15$  yaklaşımını uygulayabiliriz:

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,15 - x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

$$x = 9,2 \times 10^{-6} M$$

*Adım 4:* Denge:

$$[\text{OH}^-] = 9,2 \times 10^{-6} M$$

$$\text{pOH} = -\log (9,2 \times 10^{-6})$$

$$= 5,04$$

$$\text{pH} = 14,00 - 5,04$$

$$= 8,96$$

Beklenildiği gibi, çözelti baziktir. Hidroliz yüzdesi:

$$\% \text{ hidroliz} = \frac{9,2 \times 10^{-6} M}{0,15 M} \times \%100$$

$$= \%0,0061$$

**Kontrol** Elde edilen sonuç, anyonun sadece çok küçük bir miktarının hidroliz olduğunu gösterir. Hidroliz yüzdesinin hesabı, yaklaşımın geçerliliğini sınamaya imkanı da verir. Bu problemde yapılan yaklaşımın geçerli olduğuna dikkat ediniz.

**Alıştırma** 0,24 M sodyum format ( $\text{HCOONa}$ ) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

## Asidik Çözeltileri Oluşturan Tuzlar

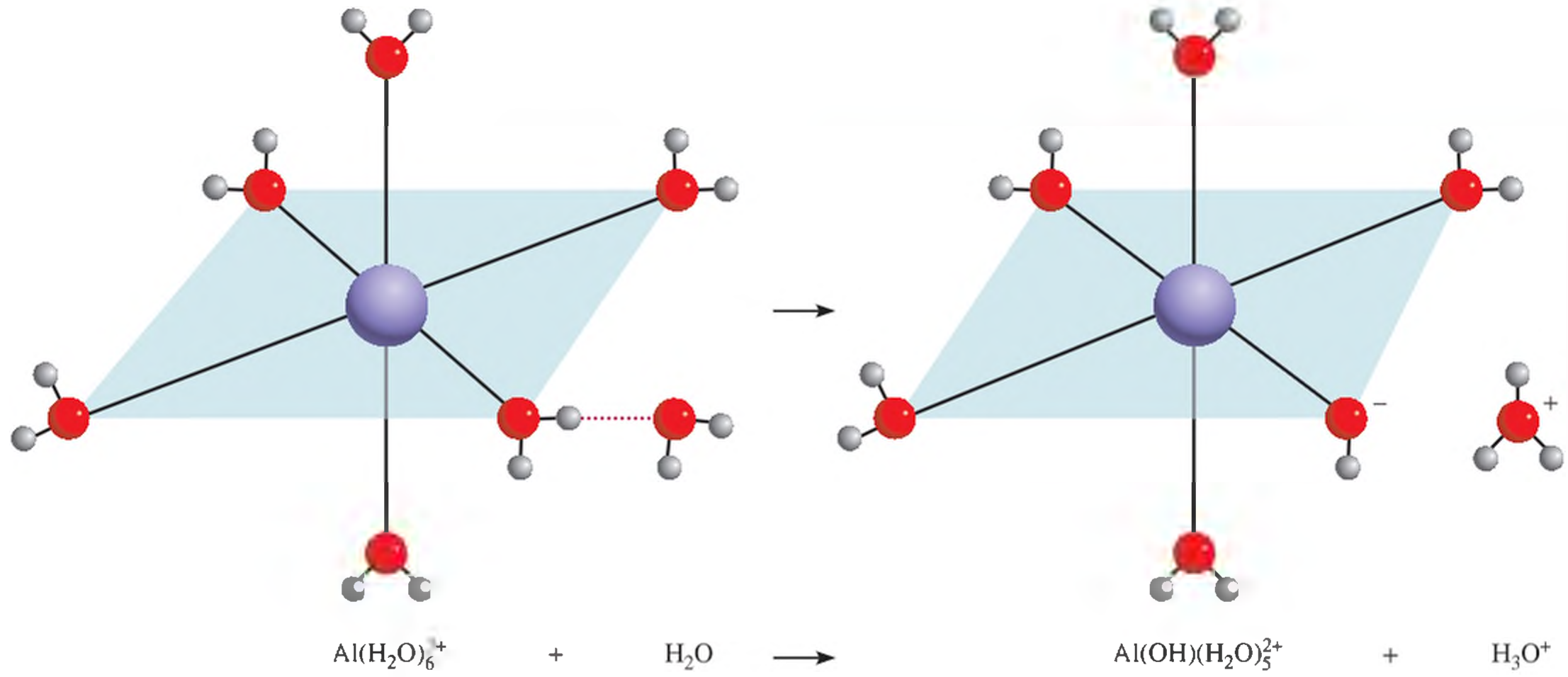
**Benzer problem:** 15.81.

$\text{HCl}$  gibi kuvvetli bir asit ile  $\text{NH}_3$  gibi zayıf bir bazdan oluşan bir tuz suda çözüldüğünde, çözelti asidik olur. Örneğin, aşağıdaki tepkimeyi ele alalım:



$\text{Cl}^-$  iyonu bir kuvvetli asitin ( $\text{HCl}$  gibi) anyonu olduğundan  $\text{H}^+$  iyonlarına karşı ilgi göstermez ve hidroliz olma eğilimine sahip değildir. Amonyum iyonu ( $\text{NH}_4^+$ ), zayıf bir baz olan  $\text{NH}_3$  bileşiğinin eşlenik zayıf asididir ve aşağıdaki gibi iyonlaşır:





**Şekil 15.7** Altı  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü, sekizyüzlü olarak  $\text{Al}^{3+}$  iyonunu sarar. Oldukça küçük boyutlu  $\text{Al}^{3+}$  iyonunun sudaki oksijen atomu üzerindeki yalın elektron çiftini çekimi o kadar büyüktür ki, bu nedenle metal katyonuna bağlı su molekülündeki  $\text{O}-\text{H}$  bağları zayıflar ve serbest  $\text{H}_2\text{O}$  molekülüne bir protonun ( $\text{H}^+$ ) aktarımı kolayca gerçekleşir. Metal katyonunun hidrolizi çözeltiyi asidik yapar.

Yukarıdaki hidroliz tepkimesi basitçe şöyle de yazılabilir:



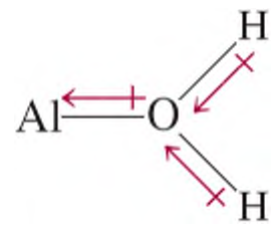
Bu tepkime ayrıca  $\text{NH}_4^+$  iyonunun hidrolizini göstermektedir. Tepkimede  $\text{H}^+$  iyonları oluştuğundan, çözeltinin pH değeri azalır yani çözelti asidik olur. Bu işlem için denge sabiti (ya da iyonlaşma sabiti) şöyledir:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Tesadüfen,  $\text{NH}_4^+$  için  $K_a$  değeri ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  için  $K_b$  değeri aynı sayısal büyüklüğe sahiptir.

Amonyum klorür çözeltisinin pH'sını Örnek 15.13'deki yolun aynısını takip ederek hesaplayabiliriz.

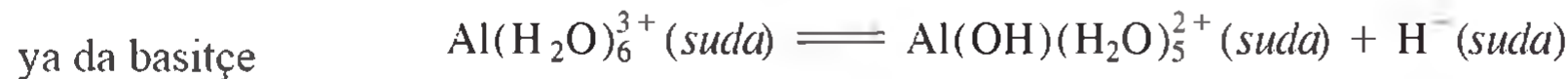
İlke olarak *biütün* metal iyonları asidik bir çözelti oluşturmak üzere su ile tepkimeye girerler. Ancak,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ve  $\text{Be}^{2+}$  gibi çapı küçük ve yükü büyük olan metal katyonlarının hidroliz derecesi çok fazla olduğundan, genellikle alkali metal iyonları ve toprak alkali metal iyonlarının çok küçük katkılarını ihmal ederiz. Alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) suda çözündüğünde,  $\text{Al}^{3+}$  iyonları  $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  hidratize şeklini alır (Şekil 15.7).  $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  deki altı su molekülünden birine ait oksijen atomu ile metal iyonu arasındaki bağı inceleyelim:



Pozitif yüklü  $\text{Al}^{3+}$  iyonu, elektron yoğunluğunu kendisine doğru çekerek  $\text{O}-\text{H}$  bağının polaritesini artırır. Sonuçta H atomları, hidratlaşmada yer alamayan su moleküllerinden daha büyük iyonlaşma eğilimi gösterir. İyonlaşma tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Hidratize  $\text{Al}^{3+}$ , proton vericisi olarak davranır. Bu nedenle bu tepkimede bir Bronsted asididir.





$Al(OH)_6^{3+}$  yaklaşık olarak  $CH_3COOH$  kuvvetinde bir asittir.

Metal katyonunun hidrolizinin denge sabiti aşağıdaki gibi yazılır.

$$K_a = \frac{[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}][H^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 1,3 \times 10^{-5}$$

Birinci basamakta oluşan  $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$  aşağıdaki gibi bir kez daha iyonlaşabilir.



İyonlaşma bu şekilde devam eder. Ancak, hidrolizin sadece birinci basamağını dikkate almak yeterlidir.

İyon ne kadar küçük ve yükü ne kadar büyükse hidrolizin derecesi o kadar büyüktür. Çünkü böyle bir “sıkıştırılmış” iyon O—H bağı polarize etmede ve iyonlaşmayı kolaylaştırmada daha etkilidir. Bu durum,  $Na^+$  ve  $K^+$  gibi küçük yüklü ve nispeten büyük çaplı iyonların neden kayda değer bir hidroliz göstermediğini de açıklar.

### Hem Katyonu hem de Anyonu Hidroliz olan Tuzlar

Şu ana kadar sadece bir iyonu hidroliz olan tuzları inceledik. Halbuki, zayıf bir asit ile zayıf bir bazdan oluşan tuzların, hem katyonu hem de anyonu hidroliz olur. Böyle bir tuzu içeren çözeltinin asidik, bazık ya da nötr olup olmayacağı, zayıf asit ya da zayıf bazın bağıl kuvvetine bağlıdır. Bu tür sistemlerin matematiksel çözümü oldukça karmaşıktır, ancak böyle çözeltiler hakkında nitel tahminler yapmak için aşağıdaki kurallar izlenebilir:

- $K_b > K_a$ . Eğer anyon için  $K_b$  değeri katyon için  $K_a$  değerinden daha büyükse, anyon, katyondan daha büyük oranda hidroliz olacağı için, çözelti bazık olmalıdır. Dengede,  $OH^-$  iyonları,  $H^+$  iyonlarından daha çok olacaktır.
- $K_b < K_a$ . Tersine, eğer anyonun  $K_b$  değeri katyonun  $K_a$  değerinden daha küçük ise, katyon hidrolizi anyon hidrolizinden daha büyük olacağı için çözelti asidik olacaktır.
- $K_b \approx K_a$ . Eğer  $K_a$  değeri yaklaşık olarak  $K_b$  değerine eşitse, çözelti hemen hemen nötr olacaktır.

Çizelge 15.7’de bu bölümde incelenen tuzların sulu çözeltideki davranışları özetlenmektedir.

Tuz çözeltilerinin asit–baz özelliklerinin nasıl tahmin edilebileceği Örnek 15.14’de incelenmektedir.

**Çizelge 15.7** Tuzların Asit–Baz Özellikleri

Tuzun Türü	Örnekler	Hidroliz olan iyonlar	Çözeltinin pH’sı
Kuvvetli bazın katyonu; kuvvetli asidin anyonu	$NaCl$ , $KI$ , $KNO_3$ , $RbBr$ , $BaCl_2$	Hiçbiri	$\approx 7$
Kuvvetli bazın katyonu; zayıf asidin anyonu	$CH_3COONa$ , $KNO_2$	Anyon	$> 7$
Zayıf bazın katyonu; kuvvetli asidin anyonu	$NH_4Cl$ , $NH_4NO_3$	Katyon	$< 7$
Zayıf bazın katyonu; zayıf asidin anyonu	$NH_4NO_2$ , $CH_3COONH_4$ , $NH_4CN$	Anyon ve katyon	$< 7$ ise $K_b < K_a$ $\approx 7$ ise $K_b \approx K_a$ $> 7$ ise $K_b > K_a$
Boyutu küçük ve yükü büyük olan katyon; kuvvetli asidin anyonu	$AlCl_3$ , $Fe(NO_3)_3$	Hidratize katyon	$< 7$

**Örnek 15.14**

Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik ya da nötr olup olmadığını tahmin ediniz: (a)  $\text{NH}_4\text{I}$ , (b)  $\text{NaNO}_2$ , (c)  $\text{FeCl}_3$ , (d)  $\text{NH}_4\text{F}$ .

**İzlenecek Yol** Bir tuzun hidroliz olup olmayacağına karar vermeden önce kendinize aşağıdaki soruları sormalısınız: Tuzun katyonu, yükü büyük olan bir metal iyonu mu veya bir amonyum iyonu mudur? Tuzun anyonu zayıf bir asidin eşlenik bazı mıdır? Eğer her iki soruya cevap evet ise, tuz hidroliz olacaktır. Bu durumda hem katyon, hem de anyon su ile tepkimeye girer ve çözeltinin pH'sı, katyonun  $K_a$  ve anyonun  $K_b$  değerinin bağlı büyüklüklerine bağlı olacaktır (Çizelge 15.7'ye bakınız.).

**Çözüm** Önce tuzu katyon ve anyon bileşenlerine ayırırız. Sonra her bir iyonun su ile tepkimesini inceleriz.

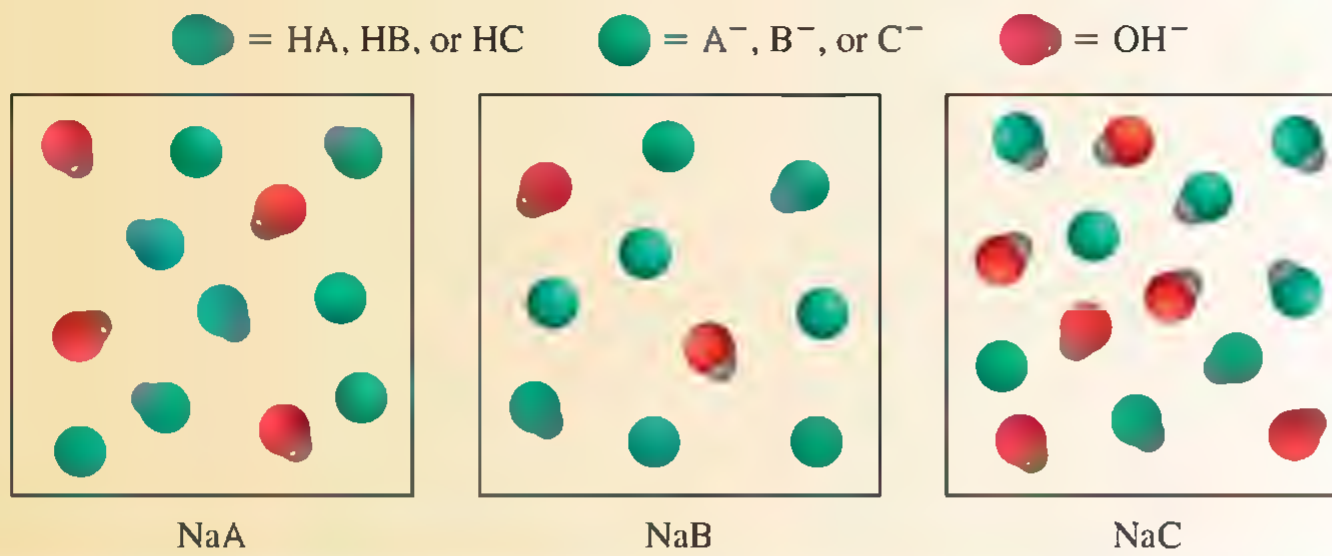
- (a)  $\text{NH}_4^+$  katyonu,  $\text{NH}_3$  ve  $\text{H}^+$  oluşturmak üzere hidroliz olacaktır.  $\text{I}^-$  anyonu, kuvvetli bir asit olan  $\text{HI}$ 'nin eşlenik bazıdır. Bu nedenle,  $\text{I}^-$  hidroliz olmaz ve çözelti  $\text{NH}_4^+$  hidrolizinden dolayı asidik olacaktır.
- (b)  $\text{Na}^+$  katyonu hidroliz olmaz.  $\text{NO}_2^-$ , bir zayıf asit olan  $\text{HNO}_2$ 'nin eşlenik bazıdır ve  $\text{HNO}_2$  ile  $\text{OH}^-$  oluşturmak üzere hidroliz olur. Çözelti bazik olacaktır.
- (c)  $\text{Fe}^{3+}$ , yüksek yüklü küçük boyutlu bir metal iyonudur. Bu nedenle,  $\text{H}^+$  iyonlarını oluşturmak üzere hidroliz olur.  $\text{Cl}^-$  ise hidroliz olmaz. Sonuç olarak çözelti asidik olacaktır.
- (d) Hem  $\text{NH}_4^+$ , hem de  $\text{F}^-$  iyonları hidroliz olacaktır. Çizelge 15.3 ve 15.4'den,  $\text{NH}_4^+$  için  $K_a$  değerinin ( $5,6 \times 10^{-10}$ ),  $\text{F}^-$  için  $K_b$  değerinden ( $1,4 \times 10^{-11}$ ) daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, çözelti asidik olacaktır.

Benzer problemler: 15.77, 15.78.

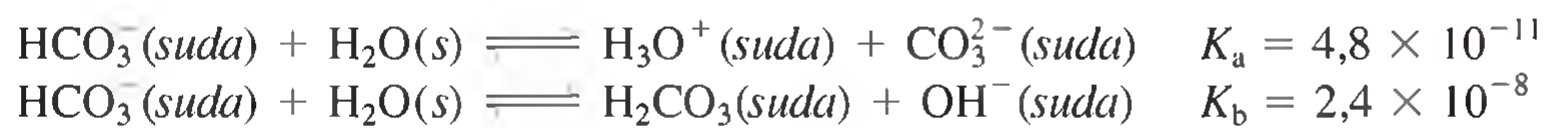
**Alıştırma** Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik ya da nötre yakın olup olmadığını tahmin ediniz: (a)  $\text{LiClO}_4$ , (b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , (c)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , (d)  $\text{NH}_4\text{CN}$ .

**Kavramların Değerlendirilmesi**

Aşağıda gösterilen çizimler üç tuz çözeltisini temsil ederler. Bu tuzları  $\text{NaX}$  ile gösterirsek,  $\text{X} = \text{A}, \text{B}$  veya  $\text{C}$ 'dir. (a) Hangi  $\text{X}$  en zayıf eşlenik asittir? (b) Bu üç  $\text{X}$  anyonlarını artan baz kuvvetine göre sıralayınız. Şekillerde  $\text{Na}^+$  iyonu ve su molekülleri basitleştirmek için gösterilmemiştir.



Son olarak, bazı anyonlar hem asit hemde baz olarak davranabilirler. Örneğin, bikarbonat iyonu ( $\text{HCO}_3^-$ ) aşağıdaki gibi iyonlaşabilir veya hidroliz olabilir (Çizelge 15.5'e bakınız.):



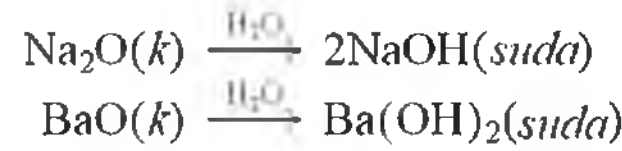
$K_b > K_a$  olduğu için, ikinci hidroliz tepkimesinin daha baskın olduğunu tahmin ederiz. Buna göre, sodyum bikarbonatın ( $\text{NaHCO}_3$ ) çözeltisi bazik olacaktır.

### 15.11 Oksitlerin ve Hidroksitlerin Asit–Baz Özellikleri

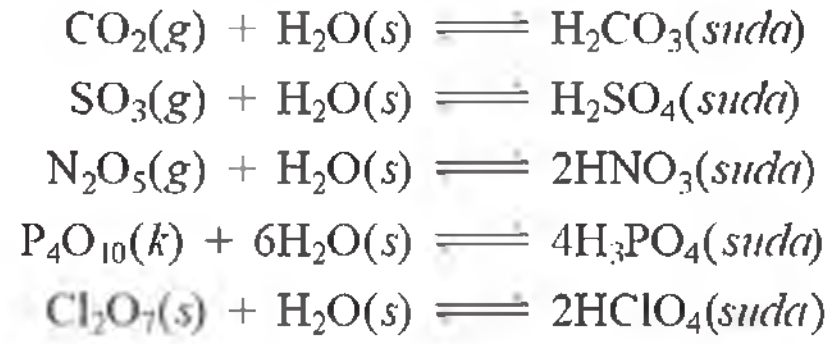
Bölüm 8’de gördüğümüz gibi oksitler asidik, bazik ya da amfoterik olarak sınıflandırılabilirler. Bu bileşiklerin özelliklerini bilmezsek asit–baz tepkimelerinin kavranması tam olmayacaktır.

Şekil 15.8’de bazı baş grup elementlerin en yüksek yükseltgenme basamağındaki oksitlerinin formülleri görülmektedir. BeO hariç tüm alkali metal oksitleri ve toprak alkali metal oksitleri baziktir. Berilyum oksit ile 3A ve 4A grubundaki bir kaç metal oksidi, amfoteriktir. Yapısındaki baş grup elementinin yükseltgenme basamağı büyük olan ametal oksitler asidik özelliktedirler (örneğin,  $N_2O_5$ ,  $SO_3$  ve  $Cl_2O_7$ ). Ancak, yükseltgenme basamağı küçükse (örneğin CO ve NO), neredeyse hiç asidik özellik göstermezler. Bazik özelliğe sahip olan ametalik oksit bilinmemektedir.

Bazik metalik oksitler su ile tepkimeye girerek metal hidroksitleri oluştururlar:



Asidik oksitler ile su arasındaki tepkimeler şöyledir:



Bölüm 20’de asit yağmurlarının sebeplerine ve etkilerine bakacağız.

Havaya ( $CO_2$  içerir) maruz bırakılan saf suyun pH’sının neden kademeli olarak 5,5 civarına düştüğü,  $CO_2$  ile  $H_2O$  arasındaki tepkime ile açıklanabilir (Şekil 15.9). Diğer bu örnek ise  $SO_3$  ve  $H_2O$  arasındaki tepkimenin asit yağmurlarına neden olmasıdır (Şekil 15.10).

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li <sub>2</sub> O	BeO											B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		OF <sub>2</sub>	
Na <sub>2</sub> O	MgO	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
K <sub>2</sub> O	CaO											Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SeO <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
Rb <sub>2</sub> O	SrO											In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
Cs <sub>2</sub> O	BaO											Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PoO <sub>3</sub>	At <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	

Şekil 15.8 Bazı baş grup elementlerinin en yüksek yükseltgenme basamaklarındaki oksitleri.



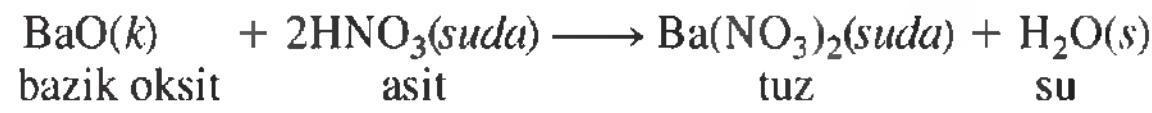
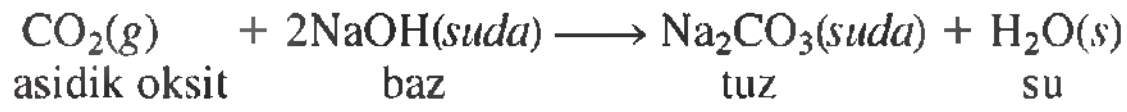


**Şekil 15.9** (Solda) Bir beher içindeki suya birkaç damla bromtimol mavisi indikatörü ilave edilmiştir. (Sağda) Soldaki bu suya kuru buz ilave edildiği anda, CO<sub>2</sub> gazı karbonik asit oluşturmak üzere tepkimeye girer, çözelti asidik olur ve indikatörün rengi maviden sarıya değişir.



**Şekil 15.10** Asit yağmurlarında zarar görmüş bir orman.

Asidik oksitler ile bazlar arasındaki ve bazik oksitler ile asitler arasındaki tepkimeler, ürünleri tuz ve su olan normal asit-baz tepkimelerine benzerler:



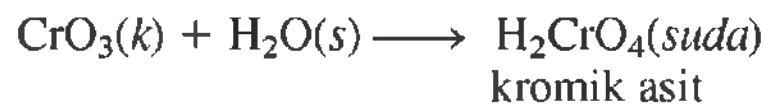
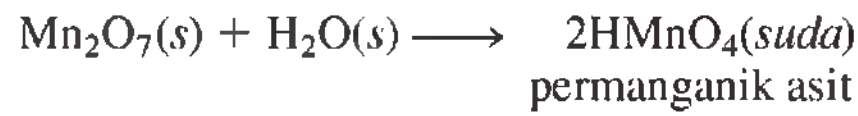
Şekil 15.8'den görüldüğü gibi, alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) amfoteriktir. Tepkime koşullarına bağlı olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, asidik oksit ya da bazik oksit olarak davranabilir. Örneğin, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidroklorik aside karşı baz olarak davranır ve ürün olarak AlCl<sub>3</sub> tuzu ile su oluşturur:



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH'e karşı ise asit olarak davranır:



Büyük yükseltgenme basamağı içeren bazı geçiş metal oksitleri, asidik oksit olarak davranırlar. Örneğin mangan (VII) oksit (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ve krom (VI) oksit (CrO<sub>3</sub>), su ile tepkimeye girerek asit oluştururlar.

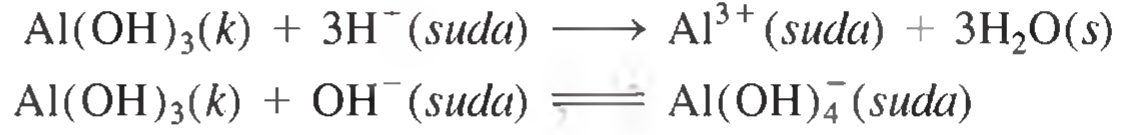


Metalin yükseltgenme basamağı arttıkça, bileşik daha kovalent; azaldıkça, daha iyonik olur.

### Bazik ve Amfoterik Hidroksitler

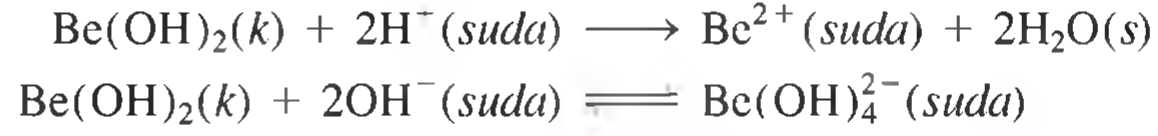
Alkali ve toprak alkali metal hidroksitlerinin Be(OH)<sub>2</sub> hariç bazik özellikte olduklarını gördük. Aşağıdaki hidroksitler amfoteriktir: Be(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>,

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Örneğin, alüminyum hidroksit hem asit hem de bazlarla tepkimeye girer.



Amfoterik hidroksitlerin tümü az çözünüdür.

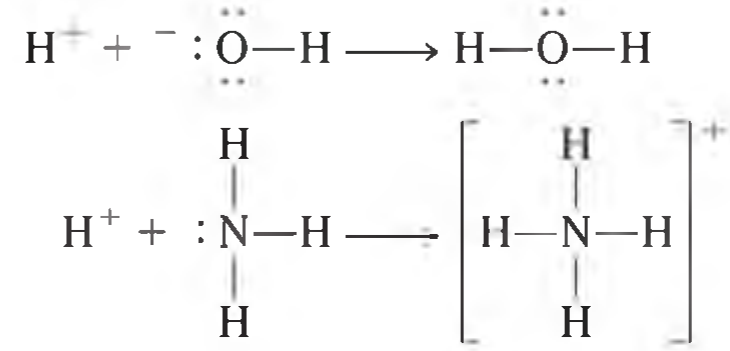
Berilyum hidroksitin, tıpkı alüminyum hidroksit gibi, amfoter özellik sergilemesi ilginçtir:



Bu berilyum ve alüminyum arasındaki çapraz ilişkinin bir başka örneğidir (bakınız s. 350).

## 15.12 Lewis Asitleri ve Bazları

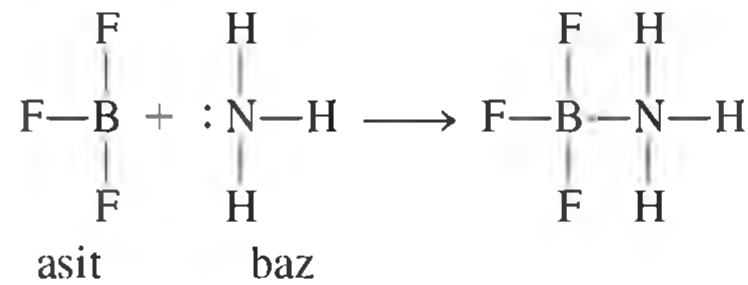
Şimdiye kadar, asit–baz özelliklerini Brønsted asit–baz kuramına göre inceledik. Örneğin bir maddenin Brønsted bazı olarak davranması için proton alabilmesi gerekir. Bu tanıma göre, hem hidroksit iyonu hem de amonyak bazdır:



Her iki tepkimede de, protonun bağlandığı atom en az bir yalın elektron çiftine sahiptir.  $\text{OH}^-$  iyonu,  $\text{NH}_3$  ve diğer Brønsted bazlarının bu karakteristik özellikleri, asit ve bazlar için daha genel bir tanımın önerilmesini sağlamıştır.

Böyle bir tanıma 1932’de Amerikalı kimyacı G.N. Lewis yapmıştır. Lewis tanımına göre, baz *elektron çifti verebilen madde* ve asit *elektron çifti alabilen maddedir*. Örneğin,  $\text{NH}_3$ ’ın protonlanmasında  $\text{NH}_3$  bir **Lewis bazı** olarak davranır. Çünkü protona yani  $\text{H}^+$  ya bir çift elektron verir. Proton, elektron çiftini kabul ettiği için **Lewis asidi** olarak davranır. Bu nedenle, bir Lewis asit–baz tepkimesi, bir elektron çiftinin bir türden diğerine aktarımını içerir. Böyle bir tepkimede tuz ve su oluşmaz.

Lewis tanımının önemi, diğer tanımlardan çok daha genel olmasıdır. Bu tanım Brønsted asitlerini içermeyen birçok tepkimeyi asit–baz tepkimesi olarak tanımlar. Örneğin, bor triflorür ( $\text{BF}_3$ ) ve amonyak arasındaki tepkimeyi göz önüne alalım (Şekil 15.11):



Lewis asitlerinin ya elektron eksikliği (katyon) vardır veya merkez atomu boş değerlik orbitaline sahiptir.



**Şekil 15.11**  $\text{BF}_3$  ve  $\text{NH}_3$  arasındaki Lewis asit–baz tepkimesi.

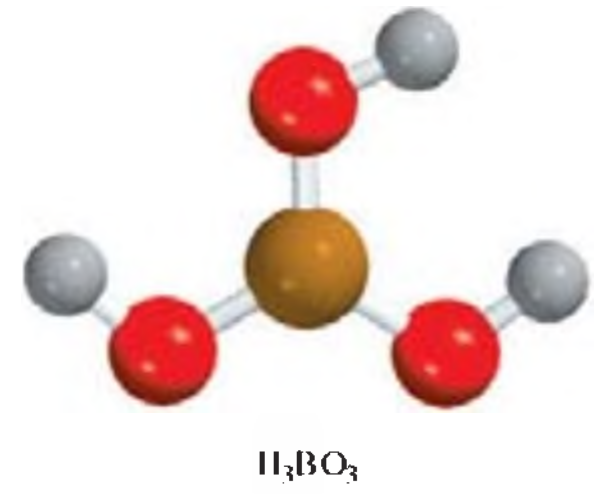
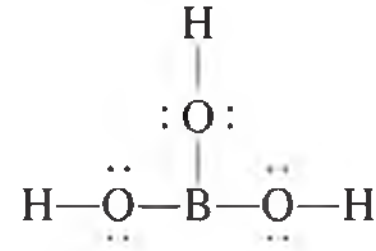
Koordine kovalent bağ (bakınız s. 395), her zaman bir Lewis asit–baz tepkimesinde oluşur.

Bölüm 10.4’de  $\text{BF}_3$ ’deki B atomunun  $sp^2$  melezleşmesi yaptığını görmüştük. Yukarıdaki tepkimede boş, melezleşmemiş  $2p_z$  orbitali  $\text{NH}_3$ ’dan gelen bir çift elektronu alır. Bu nedenle  $\text{BF}_3$ , iyonlaşabilir bir proton içermese bile Lewis tanımına göre asit olarak dav-



ranır. Bütün Lewis asit–baz tepkimelerinde olduğu gibi, B ve N atomları arasında bir koordine kovalent bağın oluştuğuna dikkat ediniz.

Bor içeren bir diğer Lewis asidi, borik asittir ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Borik asit (göz yıkamada kullanılan zayıf bir asittir) aşağıdaki yapıya sahip bir oksiasittir:

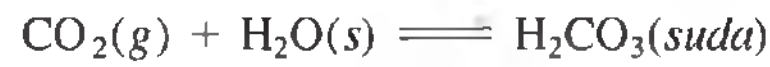


Borik asit bir  $\text{H}^+$  iyonu oluşturmak için suda iyonlaşamaz. Su ile tepkimesi aşağıdaki gibidir:

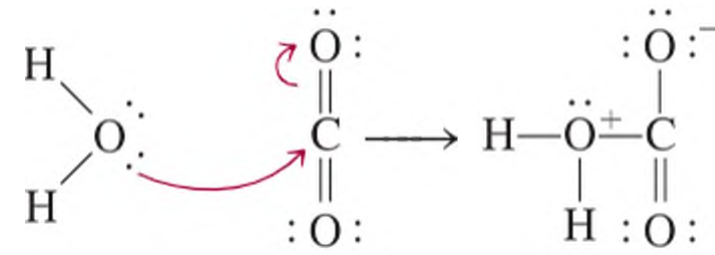


Bu Lewis asit–baz tepkimesinde, borik asit  $\text{H}_2\text{O}$  molekülündeki hidroksit iyonundan bir elektron çifti alır.

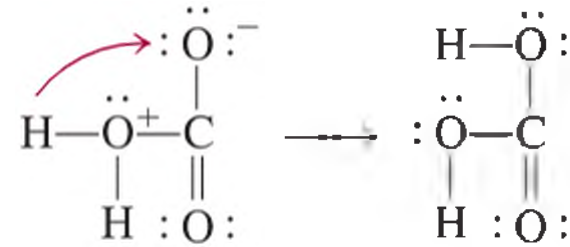
Karbondioksitin karbonik asit oluşturmak üzere hidratlaşması,



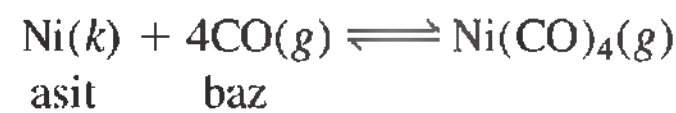
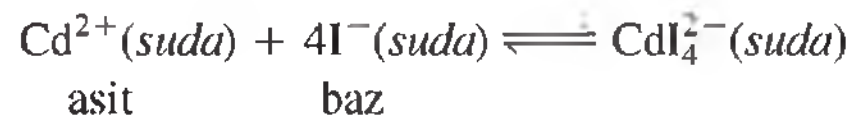
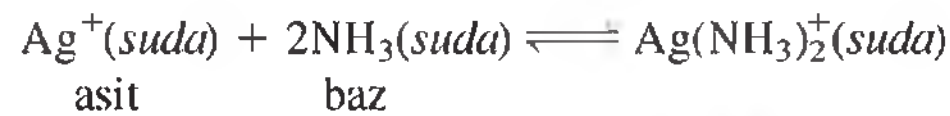
Lewis tanımı çerçevesinde şöyle açıklanabilir: İlk adım  $\text{H}_2\text{O}$ 'da bulunan oksijen atomu üzerindeki yalnız elektron çiftinin  $\text{CO}_2$ 'deki C atomuna verilmesidir. C atomundaki bir orbitalin yalnız elektron çiftini alabilmesi için, C–O pı bağındaki elektron çifti uzaklaştırılır. Elektronların bu hareketi eğri oklarla gösterilmiştir.



Bu nedenle, elektron çifti veren  $\text{H}_2\text{O}$  bir Lewis bazı, elektron çifti kabul eden  $\text{CO}_2$  ise bir Lewis asididir. İkinci adımda, negatif yük taşıyan O atomuna proton verilir ve  $\text{H}_2\text{CO}_3$  oluşur.



Lewis asit–baz tepkimelerinin diğer örnekleri şöyledir:



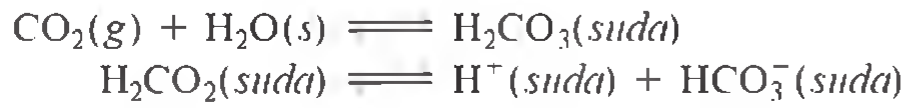
Çözelti içinde metal iyonlarının hidratlaşmasının kendi içinde bir Lewis asit–baz tepkimesi (Şekil 15.7'e bakınız) olduğuna dikkat ediniz. Buna göre, bakır (II) sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) suda çözünür, her bir  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  olarak altı su molekülü ile birleşir. Sonuçta,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu asit olarak  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleride baz olarak etkinlik gösterirler.



## Antasitler ve Midenizin pH dengesi

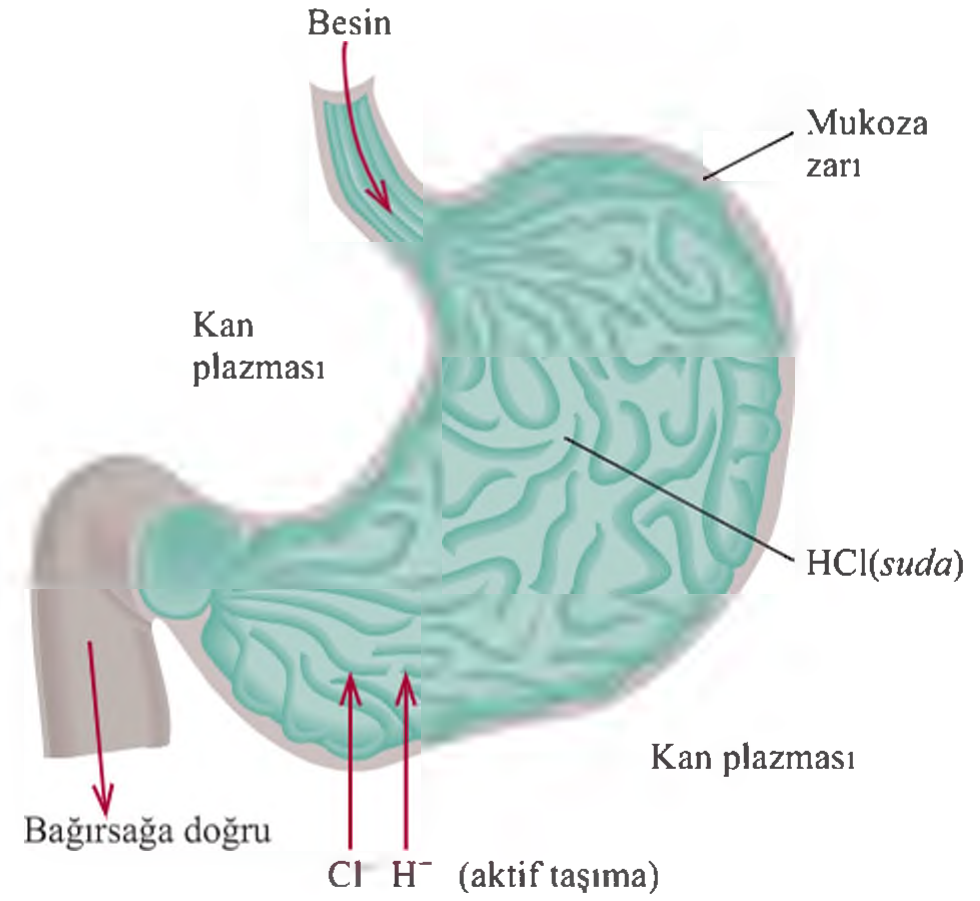
**Y**etişkin bir insan ortalama olarak günde 2 ve 3 L arasında mide suyu (gastrik sıvı) üretir. Mide suyu, mideye örten ince mukoza zarında mide bezleri tarafından salgılanan, asidik bir sindirim sıvısıdır. Sindirim sıvısı diğer maddeler yanında hidroklorik asit de içerir. Mide suyunun pH'sı yaklaşık olarak 1,5'dur ve bu pH çinko metalini çözmek için yeterli olan 0.03 M hidroklorik asitin derişimine karşılık gelir! Bu son derece asidik ortamın amacı nedir? H<sup>+</sup> iyonları nereden gelir? Mide de H<sup>+</sup> iyonlarının aşırısı mevcut olduğunda ne olur?

Burada midenin basitleştirilmiş bir çizimini gösterilmiştir. İç astar, sıkı bağlantılar oluşturmak için birbirine kaynamış dairesel hücrelerden oluşur. Hücrelerin iç kısımları hücre zarları ile çevreden korunur. Bu membranlar, su ve nötral moleküllerin mideye girişine ve mideden çıkışına izin verirler. ancak genellikle H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> gibi iyonların hareketini bloke ederler. H<sup>+</sup> iyonları, metabolizmanın son ürünü olan CO<sub>2</sub>'in H<sub>2</sub>O(s) ile hidrasyonu sonucunda oluşan karbonik asitten (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) gelir:



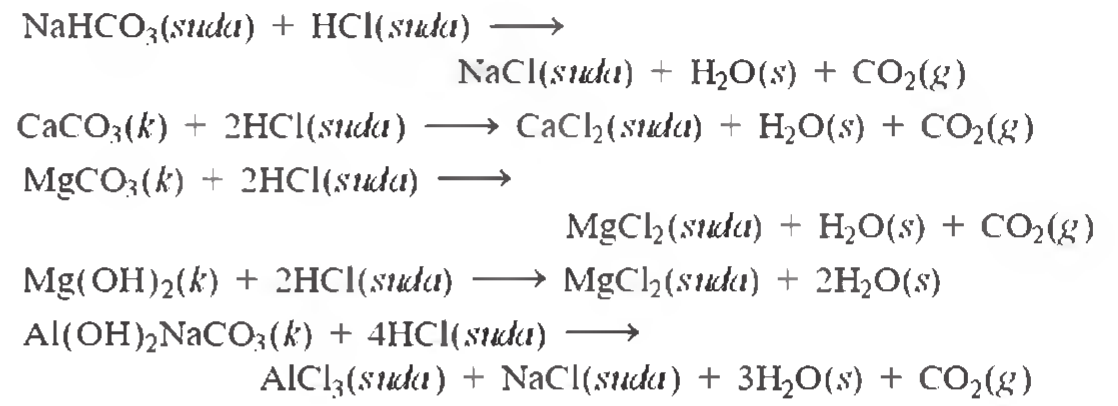
Bu tepkimeler mukozada hücrelerini yıkayan kan plazmasında gerçekleşirler. *Aktif taşıma* olarak bilinen bir işlem ile H<sup>+</sup> iyonları membrandan geçerek midenin iç kısımlarına doğru hareket ederler. (Aktif taşıma, enzimler yardımıyla gerçekleşir.) Elektriksel dengeyi korumak için eşit sayıda Cl<sup>-</sup> iyonları da kan plazmasından mideye hareket eder. Bu iyonlar bir kez mideye girince tekrar kan plazmasına geri difüzlennmeleri hücre zarları-mca engellenir.

Mide içindeki yüksek asitli ortamın amacı, besin maddelerini sindirmek ve belirli sindirim enzimlerini aktif hale getirmektir. Yemek yeme işlemi, H<sup>+</sup> iyonu salınımını uyarır. Bu iyonların küçük bir kısmı normalde çok küçük kanamalara neden olan mukoza tarafından tekrar emilir. İç astarda her dakikada yaklaşık yarım milyon hücre dökülür ve sağlıklı bir mide her üç günde bir tamamen yeniden astarlanır. Ancak, asit içeriği aşırı derecede yüksek ise, H<sup>+</sup> iyonlarının zardan kan plazmasına doğru sürekli geri akımı kas kasılmasına, ağrıya, şişmeye, iltihab ve kanamaya neden olabilir.



İnsan midesinin basitleştirilmiş bir gösterimi.

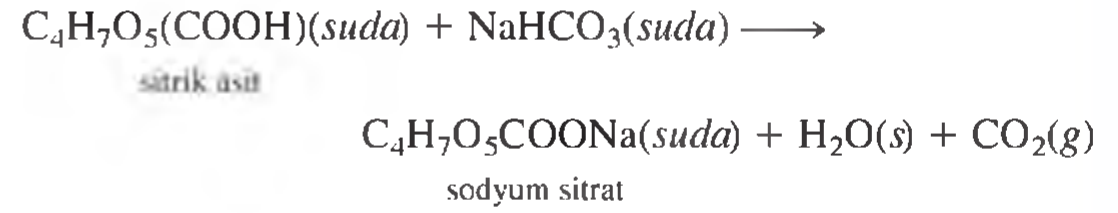
Geçici olarak midede H<sup>+</sup> iyon derişimini azaltmanın bir yolu, antiasit almaktır. Antasitlerin en önemli işlevi, mide su-yundaki aşırı HCl'i nötrleştirmektir. Sayfa 709'daki Çizelgede, bazı yaygın antasitlerin aktif maddeleri sıralanmaktadır. Bu antiasitlerin mide asidini nötrleştirdiği tepkimeler aşağıdaki gibidir:





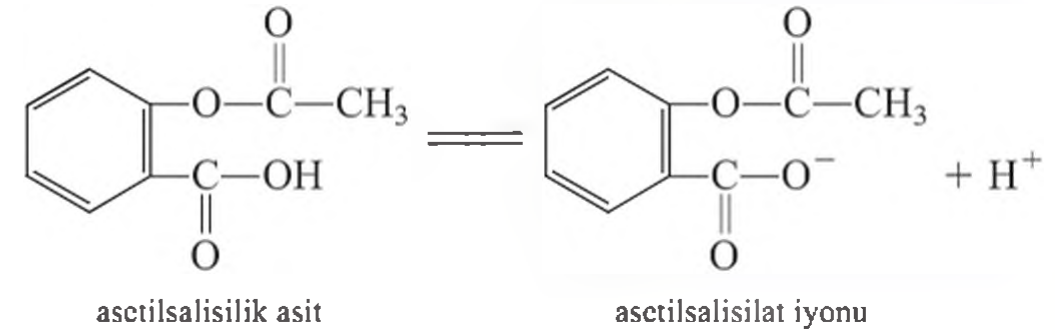
Bir Alka-Seltzer tablet suda eridiğinde, içindeki bikarbonat iyonları karbon dioksit gazı üretmek üzere tablet içindeki asit bileşeni ile tepkimeye girer.

Bu tepkimelerin çoğu tarafından salınan CO<sub>2</sub> gazı, midede gaz basıncını artırır ve kişinin geçirmesine neden olur. Alka-Seltzer tablet suda çözündüğünde oluşan köpüğe, sitrik asit ve sodyum bikarbonat arasındaki tepkimeden açığa çıkan karbon dioksit neden olur:



Bu etki, bileşenlerin dağıtılmasına ve hatta çözelti tatının zenginleşmesine yardımcı olur.

Mide mukozası, kimyasal adı asetil salisilik asit olan aspirinin etkisiyle zarar görebilmektedir. Aspirinin kendisi orta derecede zayıf asittir:



Midede yüksek derişimde bulunan H<sup>+</sup> iyonlarının varlığında, asetilsalisilik asit büyük ölçüde iyonlaşmamış olarak kalır. Nispeten polar olmayan bu asetilsalisilik asit molekülleri, aynı şekilde polar olmayan moleküllerden oluşan membran bariyerinden nüfuz etme yeteneğine sahiptirler. Ancak, membran içinde birçok küçük su cepleri vardır ve bir asetilsalisilik asit molekülü böyle bir cebe girdiğinde, H<sup>+</sup> ve asetilsalisilat iyonlarına ayrışır. Böylece bu iyonik türler membranın iç bölgelerinde tuzaklanmış olurlar. Bu şekildeki iyonlarının artmaya devam etmesi membranın yapısını zayıflatır ve sonunda kanamaya neden olur. Alman her bir aspirin tableti için yaklaşık olarak 2 mL kan kaybedilir, ancak bu miktar genellikle zararlı olarak kabul edilmez. Bununla birlikte, aspirinin etkisi bazı bireylerde ciddi kanamaya neden olabilir. Şu ilginç olaya dikkat çekmek gerekirse, alkol alındığında, alkol membrandaki asetilsalisilik asiti daha fazla çözmekte ve bu nedenle daha fazla kanamaya neden olmaktadır.

#### Bazı Yaygın Ticari Antiasit Ürünleri

Ticari Adı	Etken Maddeleri
Alka-2	Kalsiyum karbonat
Alka-Seltzer	Aspirin, sodyum bikarbonat, sitrik asit
Bufferin	Aspirin, magnezyum karbonat, alüminyum glisinat
Buffered aspirin	Aspirin, magnezyum karbonat, alüminyum hidroksit-glisin
Mağnezyum sütü	Magnezyum hidroksit
Roloids	Dihidroksi alüminyum sodyum karbonat
Tums	Kalsiyum karbonat



Lewis tanımı asit ve bazlar için daha genel bir tanım olduğundan daha büyük öneme sahip olmasına rağmen, “bir asit” ve “bir baz”dan bahsederken genelde Brønsted tanımı açısından konuşuruz. “Lewis asit” terimi, genellikle elektron çiftini kabul edebilen maddeler için kullanılmakta ve iyonlaşabilen hidrojen atomu içermemektedirler.

Örnek 15.15’de Lewis asitleri ve Lewis bazları sınıflandırılmaktadır.

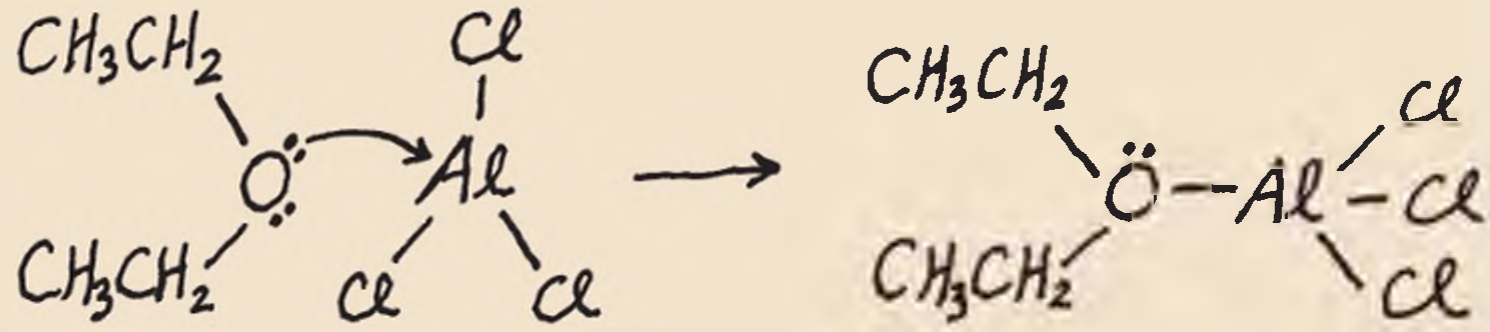
### Örnek 15.15

Aşağıdaki tepkimelerin her birinde Lewis asiti ve Lewis bazını tanımlayınız:

- (a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OAlCl}_3$   
 (b)  $\text{Hg}^{2+}(\text{suda}) + 4\text{CN}^-(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}(\text{suda})$

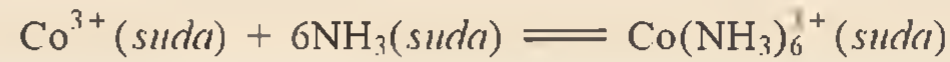
**İzlenecek Yol** Lewis asit–baz tepkimelerinde, asit genellikle bir katyon veya elektronları eksik bir moleküldür. Baz ise, bir anyon ya da bağ yapmamış elektron çiftine sahip atom içeren bir moleküldür. (a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  için molekül yapısını çiziniz.  $\text{AlCl}_3$ ’deki Al’ın hibritleşme durumu nedir? (b) Hangi iyonun bir elektron alıcısı olması muhtemeldir? Hangi iyon bir elektron vericidir?

**Çözüm** (a) Boş  $2p_z$  orbitali olan  $\text{AlCl}_3$ ’de Al  $sp^2$ –hibritleşmesi yapar. Elektron eksikliği vardır ve sadece altı elektron paylaşımı yapar. Bu nedenle, Al atomu kendi oktetini tamamlamak için iki elektron kazanma eğilimine sahiptir. Bu özellik,  $\text{AlCl}_3$ ’ü bir Lewis asidi yapar. Öte yandan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ’deki oksijen atomu üzerindeki bağ yapmayan elektron çiftleride bu bileşiği Lewis bazı yapar:



- (b) Burada  $\text{Hg}^{2+}$  iyonu,  $\text{CN}^-$  iyonlarından dört elektron çiftini kabul eder. Bu yüzden,  $\text{Hg}^{2+}$  Lewis asidi ve  $\text{CN}^-$  ise Lewis bazıdır.

**Alıştırma** Tepkimedeki, Lewis asit ve Lewis bazını tanımlayınız.



Oluşan üründeki Al ve O üzerindeki formal yükler ne nedir?

Berzer problem: 15.94.

## Anahtar Eşitlikler

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (15.3)$$

Suyun iyonlaşma çarpımı sabiti.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (15.4)$$

Bir çözeltinin pH tanımı.

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (15.5)$$

pH’dan  $\text{H}^+$  iyon derişiminin hesaplanması.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (15.7)$$

Bir çözeltinin pOH tanımı.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (15.8)$$

pOH’dan  $\text{OH}^-$  iyon derişiminin hesaplanması.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00 \quad (15.9)$$

Eşitlik 15.3’ün diğer bir şekli.

$$\text{İyonlaşma yüzdesi} = \frac{\text{dengede iyonlaşan asit derişimi}}{\text{asidin başlangıç derişimi}} \times \%100 \quad (15.11)$$

$$K_a K_b = K_{su} \quad (15.12)$$

Bir eşlenik asit–baz çiftinin, asit ve baz iyonlaşma sabitleri arasındaki ilişki.



## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Brønsted asitleri proton verir, Brønsted bazları ise proton alır. Bu tanımlar normal olarak asit ve "baz" terimlerinin tanımlanmasında altı çizen tanımlardır.
2. Bir sulu çözeltinin asitliği, hidrojen iyonu derişiminin (mol/L olarak) negatif logaritması alınarak tanımlanan pH ile ifade edilir.
3. 25°C'de, asidik bir çözelti için  $\text{pH} < 7$ , bazik bir çözelti için  $\text{pH} > 7$  ve nötr bir çözelti için  $\text{pH} = 7$ 'dir.
4. Sulu çözeltide, verilen şu asitler kuvvetli asitler olarak sınıflandırılırlar:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (birinci iyonlaşma basamağı kuvvetli) ve  $\text{HNO}_3$ . Sulu çözeltideki kuvvetli bazlar ise şunlardır: alkali metal ve toprak alkali metal hidroksitleri (berilyum hariç).
5. Asidin kuvveti ile asit iyonlaşma sabiti  $K_a$  artar. Benzer şekilde  $K_b$ 'de bazın kuvveti ile artar.
6. İyonlaşma yüzdesi asitlerin kuvvetinin diğer bir ölçütüdür. Zayıf asidin çözeltisi seyreltildikçe, asidin iyonlaşma yüzdesi artar.
7. Bir asit ve onun eşlenik bazına ait iyonlaşma sabitlerinin çarpımı, suyun iyon çarpımı sabitine eşittir.
8. Asitlerin bağıl kuvvetleri molekül yapılarına göre kabaca karşılaştırılabilir.
9. Çoğu tuzlar çözeltide tamamen iyonlarına ayrışabilen kuvvetli elektrolitlerdir. Bu iyonların asidik ya da bazik çözeltiler oluşturmak üzere su ile tepkimesi tuz hidrolizi olarak adlandırılır. Tuz hidrolizinde, zayıf asitlerin eşlenik bazları bazik çözelti oluştururken, zayıf bazların eşlenik asitleri asidik çözelti oluşturur.
10.  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi boyutları küçük ve yükü büyük olan metal iyonları hidroliz olduklarında asidik çözelti oluştururlar.
11. Çoğu oksitler asidik, bazik ya da amfoterik olarak sınıflandırılabilir. Metal hidroksitleri ya bazik ya da amfoteriktir.
12. Lewis asitleri elektron çifti alır, Lewis bazları ise elektron çifti verir. "Lewis asidi" terimi genel olarak elektron çifti kabul edebilen fakat iyonlaşabilir hidrojen atomu içermeyen maddeler için kullanılır.

## Anahtar Kelimeler

Asit iyonlaşma sabiti ( $K_a$ ), s. 680	İyon-çarpımı sabiti, s. 671	pH, s. 672	Zayıf asit, s. 676
Baz iyonlaşma sabiti ( $K_b$ ), s. 687	Lewis asidi, s. 706	Tuz hidrolizi, s. 698	Zayıf baz, s. 677
Eşlenik asit-baz çifti, s. 669	Lewis bazı, s. 706	Kuvvetli asit, s. 675	
	Yüzde iyonlaşma, p. 686	Kuvvetli baz, s. 676	

## Sorular ve Problemler†

### Brønsted Asit ve Bazları

#### Tarama Soruları

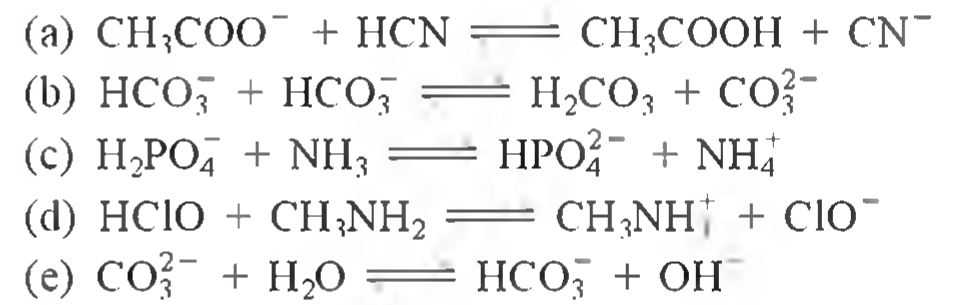
- 15.1 Brønsted asit ve bazlarını tanımlayınız. Asit-baz tepkimesinde eşlenik çiftin bir örneğini veriniz.
- 15.2 Bir türün Brønsted bazı olarak davranması için, bu türdeki bir atom serbest elektron çiftine sahip olmak zorundadır. Bunun neden böyle olduğunu açıklayınız.

#### Problemler

- 15.3 Aşağıdaki türlerin her birini Brønsted asidi, bazı ya da her ikisi olarak sınıflandırınız: (a)  $\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{OH}^-$ , (c)  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (d)  $\text{NH}_3$ , (e)  $\text{NH}_4^+$ , (f)  $\text{NH}_2^-$ , (g)  $\text{NO}_3^-$ , (h)  $\text{CO}_3^{2-}$ , (i)  $\text{HBr}$ , (j)  $\text{HCN}$ .

- 15.4 Aşağıdaki asitlerin eşlenik bazlarının formüllerini yazınız: (a)  $\text{HNO}_2$ , (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (c)  $\text{H}_2\text{S}$ , (d)  $\text{HCN}$ , (e)  $\text{HCOOH}$  (formik asit).

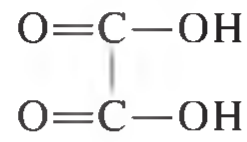
- 15.5 Aşağıdaki tepkimelerin her birinde eşlenik asit-baz çiftini belirtiniz:



- 15.6 Aşağıdaki bazların her birinin eşlenik asidi için formül yazınız: (a)  $\text{HS}^-$ , (b)  $\text{HCO}_3^-$ , (c)  $\text{CO}_3^{2-}$ , (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (e)  $\text{HPO}_4^{2-}$ , (f)  $\text{PO}_4^{3-}$ , (g)  $\text{HSO}_4^-$ , (h)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (i)  $\text{SO}_3^{2-}$ .

†Aksi belirtilmedikçe, sıcaklık 25°C olarak kabul edilecektir.

- 15.7 Okzalik asit ( $C_2H_2O_4$ ) aşağıdaki yapıya sahiptir:



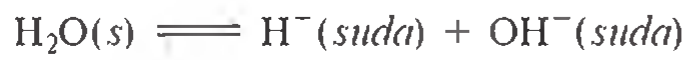
Bir okzalik asit çözeltisi değişik derişimlerde şu türleri içerir:  $H_2C_2O_4$ ,  $HC_2O_4^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  ve  $H^+$ . (a)  $C_2O_4^{2-}$  ve  $HC_2O_4^-$  için Lewis yapılarını çiziniz. (b) Yukarıda verilen dört türden hangisi sadece asit olarak, hangisi sadece baz olarak, ve hangisi hem asit hem de baz olarak davranabilir?

- 15.8 Aşağıdaki asitlerin her birinin eşlenik bazı için formüllerini yazınız: (a)  $CH_2ClCOOH$ , (b)  $HIO_4$ , (c)  $H_3PO_4$ , (d)  $H_2PO_4^-$ , (e)  $HPO_4^{2-}$ , (f)  $H_2SO_4$ , (g)  $HSO_4^-$ , (h)  $HIO_3$ , (i)  $HSO_4^-$ , (j)  $NO_4^-$ , (k)  $H_2S$ , (l)  $HS^-$ , (m)  $HClO$ .

### Suyun Asit – Baz Özellikleri

#### Tarama Soruları

- 15.9 Suyun iyon çarpımı sabiti nedir?  
15.10  $25^\circ C$ 'de çözeltideki  $[H^+]$  ve  $[OH^-]$  terimlerini ilişkilendiren bir eşitlik yazınız.  
15.11 Suyun iyon çarpımı sabiti  $25^\circ C$ 'de  $1.0 \times 10^{-14}$  ve  $40^\circ C$ 'de  $3.8 \times 10^{-14}$  dir. Buna göre



endotermik mi yoksa ekzotermik midir?

### pH—Asitliğin bir Ölçütü

#### Tarama Soruları

- 15.12 pH'yı tanımlayınız. Kimyacılar normal olarak bir çözeltinin asitliğini anlatmak için hidrojen iyonu derişimi,  $[H^+]$ , yerine neden pH terimini tercih ederler?  
15.13 Bir çözeltinin pH'sı 6,7'dir. Sadece bu bilgiden çözeltinin asidik olduğu sonucunu çıkarabilir misiniz? Eğer çıkaramazsanız hangi ilave bilgiye ihtiyaç duyarsınız? Çözelti pH'sı sıfır veya negatif olabilir mi? Eğer olursa, bu pH değerlerini gösteren örnekler veriniz.  
15.14 pOH'ı tanımlayınız. pH ve pOH terimlerini ilişkilendiren eşitliği yazınız.

#### Problemler

- 15.15  $1.4 \times 10^{-3} M HCl$  çözeltisinde bulunan  $OH^-$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.  
15.16  $0.62 M NaOH$  çözeltisinde bulunan  $H^+$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.  
15.17 Aşağıdaki çözeltilerin her birinin pH'sını hesaplayınız: (a)  $0.0010 M HCl$ , (b)  $0.76 M KOH$ .  
15.18 Aşağıdaki çözeltilerin her birinin pH'sını hesaplayınız: (a)  $2.8 \times 10^{-4} M Ba(OH)_2$ , (b)  $5.2 \times 10^{-4} M HNO_3$ .  
15.19 Aşağıdaki pH değerlerine sahip çözeltilerin her biri için hidrojen iyonu derişimini mol/L cinsinden hesaplayınız: (a) 2.42, (b) 11.21, (c) 6.96, (d) 15.00.

- 15.20 Aşağıdaki çözeltilerin her biri için mol/L cinsinden hidrojen iyonu derişimini hesaplayınız: (a) pH değeri 5.20 olan bir çözelti, (b) pH değeri 16.00 olan bir çözelti, (c) hidroksit derişimi  $3.7 \times 10^{-9} M$  olan bir çözelti.

- 15.21 Bir çözelti için hazırlanmış olan aşağıdaki çizelgede boş olan yerleri tamamlayınız:

pH	$[H^+]$	Çözeltinin durumu:
<7		
	$<1.0 \times 10^{-7} M$	
		Nötr

- 15.22 Aşağıda verilen çözeltilerde boşlukları “asidik”, “bazik”veya “nötr” diye doldurunuz:

(a)  $pOH > 7$ ; çözelti .....’dir.

(b)  $pOH = 7$ ; çözelti .....’dir.

(c)  $pOH < 7$ ; çözelti .....’dir.

- 15.23  $25^\circ C$ 'de bir kuvvetli bazın pOH'ı 1,88'dir. (a) Eğer baz  $KOH$  ise bu bazın derişimini hesaplayınız (b) Eğer baz  $Ba(OH)_2$  ise bu bazın derişimini hesaplayınız.

- 15.24  $0.360 M KOH$  çözeltisinin  $5.50 mL$ 'sindeki  $KOH$  mol sayısını hesaplayınız. Çözeltinin pOH değeri nedir?

- 15.25 pH değeri 10,00 olan  $546 mL$ 'lik bir çözelti hazırlamak için kaç g  $NaOH$  gereklidir?

- 15.26  $18,4 g HCl$ 'in  $662 mL$  suda çözülmesi ile elde edilen çözeltinin pH'sını hesaplayınız.(Çözelti hacminin sabit olduğunu kabul ediniz).

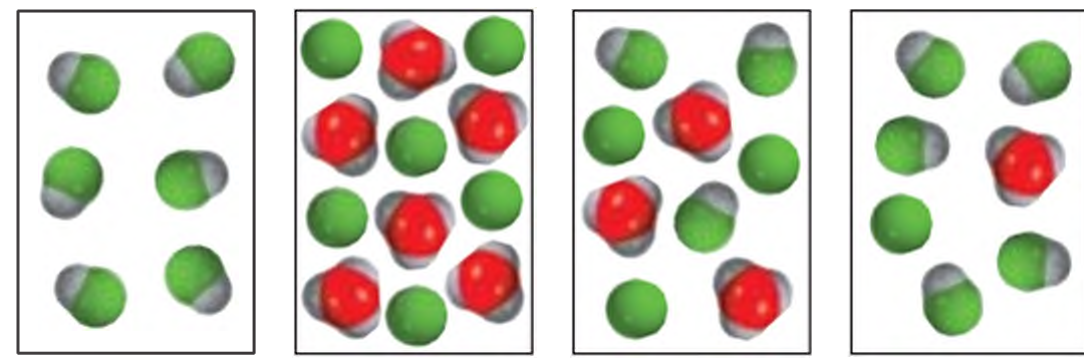
### Asit ve Bazların Kuvvetleri

#### Tarama Soruları

- 15.27 Bir asidin kuvveti ifadesinden ne anladığınızı açıklayınız.  
15.28 Kitaba bakmaksızın dört kuvvetli ve dört zayıf asidin formüllerini yazınız.  
15.29 Suda bulunan en kuvvetli asit ve en kuvvetli baz nedir?  
15.30  $H_2SO_4$  kuvvetli bir asittir, ancak  $HSO_4^-$  zayıf bir asittir. Bu ilgili iki türün kuvvetleri arasındaki farkı açıklayınız.

#### Problemler

- 15.31 Aşağıdaki şekillerden hangisi  $HCl$  gibi, suda çözünen kuvvetli bir asidi gösterir? Hangisi zayıf bir asidi gösterir? Hangisi çok zayıf bir asidi gösterir? (Hidratize proton hidronyum iyonu olarak gösterilmiştir. Su molekülleri karışıklık olmaması için gösterilmemiştir).



(a)

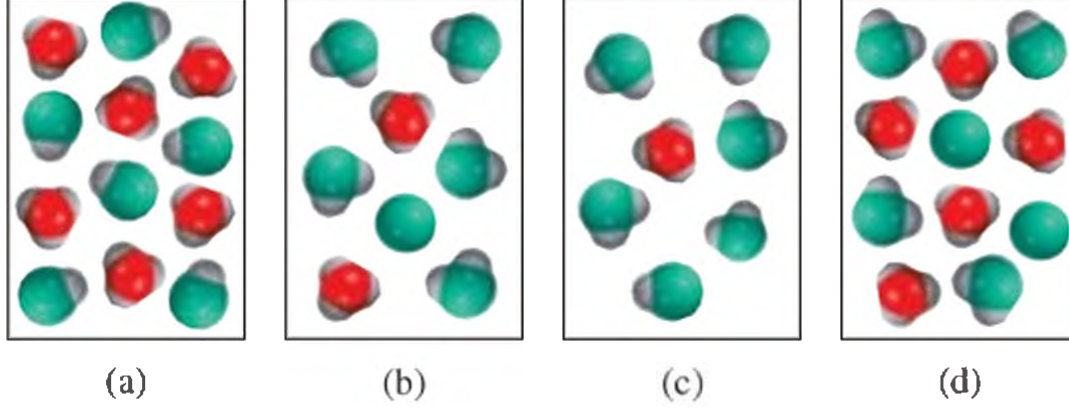
(b)

(c)

(d)



- 15.32** (1) Aşağıdaki şekillerden hangisi zayıf iki protonlu bir asidin çözeltisini gösterir? (2) Hangi şekil kimyasal olarak mümkün olmayan durumları gösterir? (Hidratize proton bir hidronyum iyonu olarak gösterilmiştir. Su molekülleri gösterilmemiştir).



- 15.33** Aşağıdaki türlerin her birini zayıf ya da kuvvetli asit olarak sınıflandırınız: (a)  $\text{HNO}_3$ , (b)  $\text{HF}$ , (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (d)  $\text{HSO}_4^-$ , (e)  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , (f)  $\text{HCO}_3^-$ , (g)  $\text{HCl}$ , (h)  $\text{HCN}$ , (i)  $\text{HNO}_2$ .
- 15.34** Aşağıdaki her bir türü zayıf ya da kuvvetli baz olarak sınıflandırınız: (a)  $\text{LiOH}$ , (b)  $\text{CN}^-$ , (c)  $\text{H}_2\text{O}$ , (d)  $\text{ClO}_4^-$ , (e)  $\text{NH}_2^-$ .
- 15.35** 0,10 M zayıf bir HA asidinin çözeltisine ilişkin aşağıdaki ifade ya da ifadelerden hangisi doğrudur?  
 (a) pH 1,00 dir.  
 (b)  $[\text{H}^+] \gg [\text{A}^-]$   
 (c)  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$   
 (d) pH 1'den küçüktür.
- 15.36** 1,0 M kuvvetli bir HA asidi çözeltisine ilişkin aşağıdaki ifadelerden hangisi ya da hangileri doğrudur?  
 (a)  $[\text{A}^-] > [\text{H}^+]$   
 (b) pH = 0'dır.  
 (c)  $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$   
 (d)  $[\text{HA}] = 1,0 \text{ M}$
- 15.37** Aşağıdaki tepkimede baskın olan yönü belirleyiniz:  
 $\text{F}^-(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{suda}) + \text{OH}^-(\text{suda})$
- 15.38** Aşağıdaki tepkimenin soldan sağa doğru önemli ölçüde ilerleyip ilerlemeyeceğini öngörünüz:  
 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{suda}) + \text{Cl}^-(\text{suda}) \longrightarrow$

### Zayıf Asitler ve Asit İyonlaşma Sabitleri

#### Tarama Soruları

- 15.39** İyonlaşma sabiti bir asidin kuvveti hakkında bize neyi ifade eder?
- 15.40** Zayıf bir asidin  $K_a$  değerine etki eden faktörleri sıralayınız.
- 15.41**  $\text{HCl}$  ve  $\text{HNO}_3$  gibi kuvvetli asitler için  $K_a$  değerlerini niçin kullanmayız?  $K_a$  değerleri verildiğinde neden sıcaklık belirtilir?
- 15.42** Aşağıdaki çözeltilerden hangisinin pH değeri en yüksektir? (a) 0,40 M  $\text{HCOOH}$ , (b) 0,40 M  $\text{HClO}_4$ , (c) 0,40 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### Problemler

- 15.43** Benzoik asit için  $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$  dir. 0,1 M benzoik asit çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.44** Asetik asidin 0,0560 gramı yeterli miktar suda çözülerek 50,0 mL'ye tamamlanıyor. Dengedeki  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  derişimlerini hesaplayınız (asetik asit için  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- 15.45** Bir asit çözeltisinin pH'sı 6,20'dir. Asit için  $K_a$  değerini hesaplayınız. Başlangıç derişimi 0,010 M'dir.
- 15.46** Dengede pH'sı 3,26 olan formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisinin başlangıç molaritesi nedir?
- 15.47** Aşağıdaki derişimlere sahip olan benzoik asidin iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız: (a) 0,20 M, (b) 0,00020 M.
- 15.48** Aşağıdaki derişimlerde verilen hidroflorik asidin yüzde iyonlaşmasını hesaplayınız: (a) 0,60 M, (b) 0,080 M, (c) 0,0046 M, (d) 0,00028 M. Sonuçları yorumlayınız.
- 15.49** 0,040 M tek protonlu bir asit çözeltisi % 14 iyonlaşıyor. Asidin iyonlaşma sabitini hesaplayınız.
- 15.50** (a) 0,20 M tek protonlu asetilsalisilik asit (aspirin) çözeltisinin % iyonlaşmasını hesaplayınız ( $K_a = 3,0 \times 10^{-4}$ ). (b) Mide suyunun pH'sı 1,00'dir. Birkaç aspirin tableti içildikten sonra midedeki asetilsalisilik asidin derişimi 0,20 M'dir. Bu şartlarda asidin % iyonlaşmasını hesaplayınız. İyonlaşmış asidin mide astar membranları üzerine etkisi nedir? (İpucu: Kimya İşbaşında s. 708'e bakınız.)

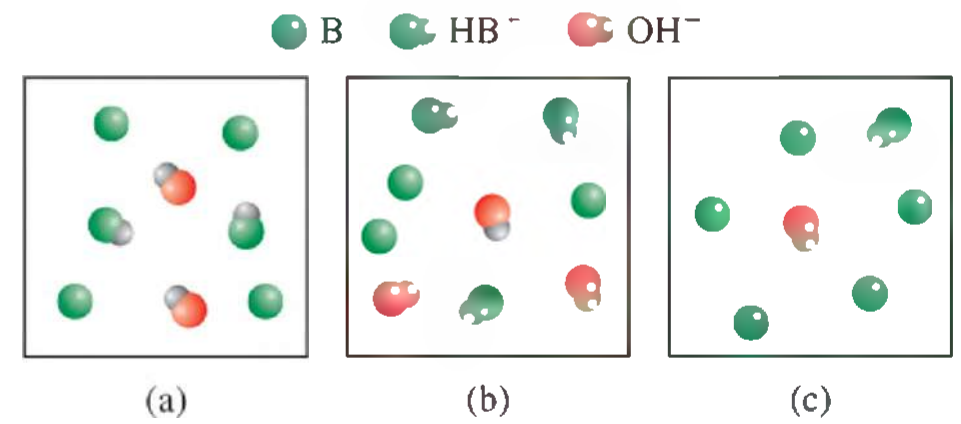
### Zayıf Bazlar ve Baz İyonlaşma Sabitleri

#### Tarama Soruları

- 15.51** Bir bazın kuvvetinin ne anlama geldiğini  $\text{NH}_3$  bazını kullanarak açıklayınız.
- 15.52** Aşağıdakilerden hangisi daha yüksek pH'ya sahiptir? (a) 0,20 M  $\text{NH}_3$ , (b) 0,20 M  $\text{NaOH}$

### Problemler

- 15.53**  $K_b = 3,5 \times 10^{-6}$  olan bir zayıf bazın 0,24 M çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.54** Aşağıdaki çizimler eşit derişimdeki üç farklı zayıf baz çözeltilerini temsil etmektedir. Zayıf bazları  $K_b$  değerlerinin artışına göre sıralayınız. (Basitleştirmek için için su molekülleri ihmal edilmiştir.)





- 15.55 Aşağıdaki çözeltilerin her biri için pH'larını hesaplayınız: (a) 0,10 M  $\text{NH}_3$ , (b) 0,050 M  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (piridin).
- 15.56** 0,30 M'lık zayıf bir baz çözeltisinin pH'sı 10,66'dır. Bu bazın  $K_b$  değeri nedir?
- 15.57 pH'sı 11,22 olan bir amonyak çözeltisinin başlangıç molaritesi nedir?
- 15.58** 0,080 M  $\text{NH}_3$  çözeltisinde  $\text{NH}_3$ 'ın % kaç  $\text{NH}_4^+$  olarak bulunur?

### Asitlerin ve Eşlenik Bazlarının İyonlaşma Sabitleri Arasındaki İlişki

#### Tarama Soruları

- 15.59 Bir zayıf asit için  $K_a$  ve eşlenik bazı için  $K_b$ 'yi ilişkilendiren eşitliği yazınız.  $K_a$  ve  $K_b$  arasındaki ilişkiyi türetmek için  $\text{NH}_3$  ve eşlenik asidi  $\text{NH}_4^+$  u kullanınız.
- 15.60  $K_a K_b = K_{su}$  ilişkisinden, bir zayıf asit ve eşlenik bazının bağıl kuvvetleri hakkında ne çıkarabilirsiniz?

### İki Protonlu ve Çok Protonlu Asitler

#### Tarama Soruları

- 15.61 Karbonik asit iki protonlu bir asittir. Bunun anlamını açıklayınız.
- 15.62 Bir fosforik asit çözeltisinde bulunan tüm türleri (su hariç) yazınız. Brønsted asidi, Brønsted bazı ve hem Brønsted asidi hem de Brønsted bazı gibi davranabilen türleri gösteriniz.

#### Problemler

- 15.63 Belirli bir sıcaklıkta iki protonlu asit  $\text{H}_2\text{A}$ 'nın birinci ve ikinci iyonlaşma sabitleri  $K_{a1}$  ve  $K_{a2}$ 'dir. Hangi şartlarda  $[\text{A}^{2-}] = K_{a2}$  olacaktır?
- 15.64** 0,040 M  $\text{HCl}$  çözeltisinin pH'sını 0,040 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinin pH'sı ile karşılaştırmız. (İpucu:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kuvvetli asittir;  $\text{HSO}_4^-$  için  $K_a = 1,3 \times 10^{-2}$  dir.)
- 15.65 0,20 M  $\text{KHSO}_4$  çözeltisinde,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{H}^+$  derişimleri nedir?
- 15.66** 0,025 M  $\text{H}_2\text{CO}_3$  çözeltisindeki  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  derişimlerini hesaplayınız.

### Molekül Yapısı ve Asitlerin Kuvveti

#### Tarama Soruları

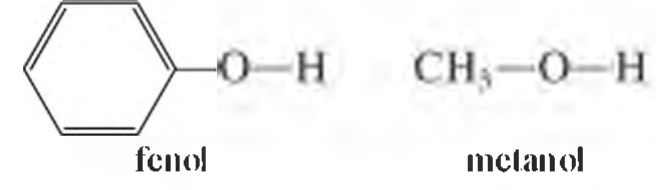
- 15.67 Bir asidin kuvvetini etkileyen dört faktörü sıralayınız.
- 15.68 Bir oksiasidin kuvveti, merkez atomun yükseltgenme basamağı ve elektronegatifliğine nasıl bağlıdır?

#### Problemler

- 15.69 Aşağıdaki bileşiklerin asitlik kuvvetlerini belirtiniz:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{H}_2\text{Se}$ .
- 15.70** Aşağıdaki asit çiftlerinin kuvvetlerini karşılaştırmız. (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , (b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

- 15.71 Aşağıdaki asitlerden hangisi daha kuvvetlidir? Seçiminizi açıklayınız.  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  ya da  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ?

- 15.72** Aşağıdaki bileşikleri inceleyiniz:



Deneyisel olarak, fenol metanolden daha kuvvetli bir asit olarak bulunmuştur. Eşlenik bazların yapılarına göre bu farklılığı açıklayınız. (İpucu: Daha kararlı eşlenik baz iyonlaşmayı tercih eder. Bu eşlenik bazlardan sadece biri rezonans ile kararlı olabilir.)

### Tuz Çözeltilerinin Asit-Baz Özellikleri

#### Tarama Soruları

- 15.73 Tuz hidrolizini tanımlayınız. Tuzları bir çözeltinin pH'sını etkilemesine göre sınıflandırınız.
- 15.74 Boyutu küçük ve yükü büyük olan metal iyonlarının neden hidroliz olabildiklerini açıklayınız.
- 15.75  $\text{Al}^{3+}$  bir Brønsted asidi değildir, fakat  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  bir Brønsted asididir. Açıklayınız.
- 15.76 Aşağıdaki tuzlardan hangilerinin hidroliz olabileceğini belirtiniz:  $\text{KF}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ,  $\text{RbI}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HCOOK}$ .

#### Problemler

- 15.77 Aşağıdaki tuzları içeren sulu çözeltilerin pH'sını,  $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} < 7$  veya  $\text{pH} \approx 7$  şeklinde tahmin ediniz: (a)  $\text{KBr}$ , (b)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , (c)  $\text{BaCl}_2$ , (d)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .
- 15.78** Aşağıdaki çözeltilerin asidik, bazik, ya da yaklaşık nötr olup olmadıklarını tahmin ediniz: (a)  $\text{NaBr}$ , (b)  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , (c)  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , (d)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .
- 15.79 Belirli bir MX tuzu ( $\text{M}^+$  ve  $\text{X}^-$  iyonlarını içeren), suda çözülüyor. Elde edilen çözeltinin pH'sı 7,0'dır. Tuzu oluşturan asit ve bazın kuvveti hakkında ne söyleyebilirsiniz?
- 15.80** Bir öğrenci yaptığı belirli bir deneyde, 0,1 M'lık üç potasyum tuzu çözeltilerinin ( $\text{KX}$ ,  $\text{KY}$  ve  $\text{KZ}$ ) pH değerlerini sırası ile 7,0; 9,0 ve 11,0 olarak buluyor.  $\text{HX}$ ,  $\text{HY}$  ve  $\text{HZ}$  asitlerini artan asit kuvvetlerine göre sıralayınız.
- 15.81 0,36 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.82** 0,42 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.83  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisinin pH'sını ( $> 7$ ,  $< 7$ ,  $\approx 7$  şeklinde) tahmin ediniz.
- 15.84**  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  tuzu içeren bir çözeltinin asidik, nötr ya da bazik olup olmayacağını belirtiniz.

### Asidik ve Bazik Oksitler ve Hidroksitler

#### Tarama Soruları

- 15.85 Aşağıdaki oksitleri asidik, bazik, amfoterik veya nötral olarak sınıflandırınız. (a)  $\text{CO}_2$ , (b)  $\text{K}_2\text{O}$ , (c)  $\text{CaO}$ , (d)  $\text{N}_2\text{O}_5$ , (e)  $\text{CO}$ , (f)  $\text{NO}$ , (g)  $\text{SnO}_2$ , (h)  $\text{SO}_3$ , (i)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (j)  $\text{BaO}$ .

- 15.86 Aşağıda verilen türler arasındaki tepkimeler için eşitlikleri yazınız: (a)  $\text{CO}_2$  ve  $\text{NaOH}(\text{suda})$ , (b)  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{HNO}_3(\text{suda})$ .

### Problemler

- 15.87 Metal oksitlerin neden metalin yükseltgenme basamağı düşük ise bazik ve yüksek ise asidik olma eğiliminde olduklarını açıklayınız. (İpucu: Metallerinin yükseltgenme basamağı düşük olan metalik bileşikler, büyük olanlardan daha çok iyoniktirler.)
- 15.88 Aşağıdaki gruplarda verilen oksitleri bazikliğinin artışına göre sıralayınız: (a)  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , (b)  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- 15.89  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  amfoterik bir hidroksittir. Bu hidroksitin (a)  $\text{HCl}$ , (b)  $\text{NaOH}$  [ürün  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  dir] ile tepkimesini göstermek için iyonik denge eşitliklerini yazınız.
- 15.90  $\text{Al}(\text{OH})_3$  az çözünen bir bileşiktir ve aşırı  $\text{NaOH}$  içeren çözeltide çözünür. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir iyonik eşitlik yazınız. Bu tepkime ne türdür?

### Lewis Asitleri ve Bazları

#### Tarama Soruları

- 15.91 Lewis asit ve baz tanımları nedir? Hangi bakımdan Brønsted tanımlarından daha geneldirler?
- 15.92 Orbital ve elektron düzenlerine göre, bir molekül ya da bir iyonun Lewis asidi olarak davranması için (örnek olarak  $\text{H}^+$  ve  $\text{BF}_3$  kullanınız) ve Lewis bazı olarak davranması için (örnek olarak  $\text{OH}^-$  ve  $\text{NH}_3$  kullanınız) hangi özelliklere sahip olması gerekir?

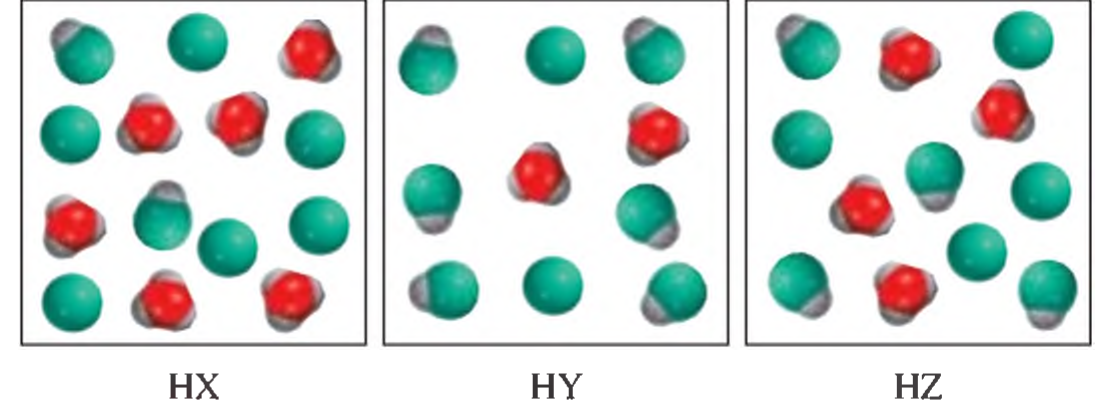
### Problemler

- 15.93 Aşağıdaki türlerin her birini Lewis asidi ya da Lewis bazı olarak sınıflandırınız: (a)  $\text{CO}_2$ , (b)  $\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{I}_2$ , (d)  $\text{SO}_2$ , (e)  $\text{NH}_3$ , (f)  $\text{OH}^-$ , (g)  $\text{H}^+$ , (h)  $\text{BCl}_3$ .
- 15.94 Aşağıdaki tepkimeyi Lewis asit ve baz kuramına göre açıklayınız:
- $$\text{AlCl}_3(k) + \text{Cl}^-(\text{suda}) \longrightarrow \text{AlCl}_4^-(\text{suda})$$
- 15.95 Aşağıdaki çiftlerden hangisi daha kuvvetli Lewis asididir? Açıklayınız. (a)  $\text{BF}_3$  veya  $\text{BCl}_3$ , (b)  $\text{Fe}^{2+}$  veya  $\text{Fe}^{3+}$ ?
- 15.96 Tüm Brønsted asitleri Lewis asididir. Fakat tersi doğru değildir. Brønsted asidi olmayan Lewis asitleri için iki örnek veriniz.

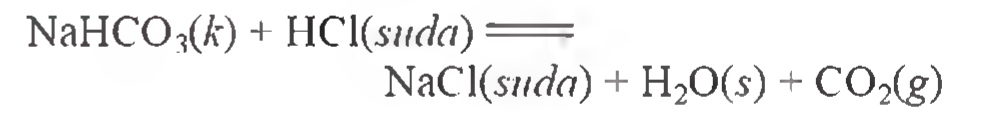
### Ek Problemler

- 15.97 pH'sı 8.22 olan  $\text{NaNO}_2$  çözeltisinin derişimini belirleyiniz.
- 15.98 pH'sı 5.64 olan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisinin derişimini belirleyiniz.
- 15.99 Aşağıdaki çizimler çözeltide üç zayıf asidi. HA (A = X, Y, ya da Z) gösterir. (a) Artan  $K_a$  sıralamasına göre asitleri düzenleyiniz. (b) Artan  $K_b$  sıralamasına göre eşlenik bazlarını düzenleyiniz. (c) Her asidin yüzde iyonlaşmasını hesaplayınız. (d) 0,1 M sod-

yum tuzu çözeltilerinin ( $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$ , ya da  $\text{NaZ}$ ) hangisi en düşük pH'ya sahiptir? (Hidratize proton bir hidronyum iyonu olarak göstermiştir. Basitleştirmek için su molekülleri gösterilmemiştir.)



- 15.100 Mide suyundaki hidroklorik asit ile bir antiasit arasındaki tepkime aşağıdaki gibidir:



0.350 g  $\text{NaHCO}_3$  ve aşırı mide suyu arasındaki tepkime sonucu 1 atm ve 37.0 °C'de oluşan  $\text{CO}_2$ 'in hacmini (litre olarak) hesaplayınız.

- 15.101 Aşağıdakilerden hangisine eşit hacimde 0,60 M  $\text{NaOH}$  ilave edilirse, daha düşük pH değerine sahip bir çözelti elde edilir? (a) su, (b) 0,30 M  $\text{HCl}$ , (c) 0,70 M  $\text{KOH}$ , (d) 0,40 M  $\text{NaNO}_3$ .
- 15.102 0.0642 M tek protonlu bir asit çözeltisinin pH'sı 3.86'dır. Bu asit kuvvetli midir?
- 15.103 Suda olduğu gibi, sıvı amonyak da kendi kendine iyonlaşmaya uğrar:



(a) Bu tepkimedeki Brønsted asit ve Brønsted bazlarını belirleyiniz. (b) Hangi türler sudaki  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarına karşılık gelirler? Nötr bir çözelti oluşması için koşul nedir?

- 15.104 HB asidi daha kuvvetli olmak üzere, HA ve HB'nin her ikisi de zayıf asitlerdir. 50,0 mL 0,1 M HB'yi nötrleştirmek için gereken 0,10 M  $\text{NaOH}$  çözeltisinin hacmi: 50,0 mL. 0,1 M HA'yı nötrleştirmek için gereken hacimden daha mı fazla olur?
- 15.105 Bir çözelti, 0,1 M derişimde tek protonlu bir zayıf HA asidini ve 0,1 M onun eşlenik bazı olan sodyum tuzunu NaA içermektedir.  $[\text{OH}^-] = K_{\text{su}}/K_a$  olduğunu gösteriniz.
- 15.106 Yaygın olan üç krom oksit:  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CrO}_3$ 'dir. Eğer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  amfoterik ise,  $\text{CrO}$  ve  $\text{CrO}_3$ 'nin asit-baz özellikleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?
- 15.107 Aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplamak için Çizelge 15.3'deki verileri kullanınız.
- $$\text{HCOOH}(\text{suda}) + \text{OH}^-(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O}(s)$$
- 15.108 Aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplamak için Çizelge 15.3'deki verileri kullanınız.
- $$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{suda}) + \text{NO}_2^-(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{suda}) + \text{HNO}_2(\text{suda})$$



- 15.109 Grup 1 A ve Grup 2 A metal hidrürlerinin çoğu iyoniktir ( $\text{BeH}_2$  ve  $\text{MgH}_2$  hariç, bunlar kovalent bileşiklerdir). (a) Brønsted asit-baz tepkimesine göre, hidrür iyonu ( $\text{H}^-$ ) ve su arasındaki tepkimeyi açıklayınız. (b) Aynı tepkime bir redoks tepkimesi olarak da sınıflandırılabilir. Yükseltgen ve indirgen reaktifleri gösteriniz.
- 15.110** 0.20 M amonyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.111 Novokain zayıf bir baz olup ( $K_b = 8.91 \times 10^{-6}$ ), diş hekimleri tarafından lokal anestezi amacıyla kullanılır. Bir hastanın kan plazmasındaki ( $\text{pH} = 7.40$ ) baz derişiminin asit derişimine oranı nedir?
- 15.112**  $\text{NF}_3$  veya  $\text{NH}_3$ 'den hangisi daha güçlü bir bazdır? (*İpucu:* F, H'den daha elektronegatifdir.)
- 15.113  $\text{NH}_3$  ya da  $\text{PH}_3$ 'den hangisi daha güçlü bir bazdır? (*İpucu:* N—H bağı, P—H bağından daha kuvvetlidir.)
- 15.114**  $25^\circ\text{C}$  de  $\text{D}_2\text{O}$ 'nun iyon çarpımı  $= 1.35 \times 10^{-15}$  dir. (a)  $\text{pD} = -\log [\text{D}^+]$  olduğuna göre,  $\text{pD}$ 'yi hesaplayınız. (b)  $\text{pD}$ 'nin hangi değerlerinde  $\text{D}_2\text{O}$ 'daki çözelti asidik olacaktır? (c)  $\text{pD}$  ve  $\text{pOD}$  arasındaki ilişkiyi türetiniz.
- 15.115 Şu verilenler için bir örnek veriniz: (a) oksijen atomları içeren bir zayıf asit, (b) oksijen atomları içermeyen bir zayıf asit, (c) bir Lewis asit olarak davranan nöttür bir molekül, (d) bir Lewis bazı olarak davranan nöttür bir molekül, (e) iki tane iyonlaşabilen H atomları içeren bir zayıf baz, (f) her ikisinde HCl ile karbon dioksit gazı vermek üzere tepkimeye giren bir eşlenik asit-baz çifti.
- 15.116** 250.00 mL'de 0.616 g kuvvetli asit triflorometan sulfonik asit ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) içeren bir sulu çözeltinin pH'sı nedir?
- 15.117 (a) Hidronyum iyonunun  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  geometrisini öngörmek için VSEPR kuramını kullanınız. (b)  $\text{H}_2\text{O}$ 'daki O atomu iki adet bağ yapmayan elektron çiftine sahip olup prensip olarak iki adet  $\text{H}^+$  iyonu kabul edebilir. Neden  $\text{H}_4\text{O}^{2+}$  türleri oluşmaz, açıklayınız. Eğer oluşsaydı, geometrisi nasıl olurdu?
- 15.118** HF bir zayıf asittir, ancak kuvveti derişim ile artar. Bu durumu açıklayınız. (*İpucu:* F iyonu HF ile  $\text{HF}_2$  oluşturmak üzere tepkimeye girer.  $25^\circ\text{C}$ 'de bu tepkimenin denge sabiti 5.2'dir.)
- 15.119 Klor, su ile tepkimeye girdiğinde, elde edilen çözelti hafif asidiktir ve  $\text{AgNO}_3$  ile tepkimeye girerek beyaz bir çökelek oluşturur. Bu tepkimeleri gösteren denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız. Evde kullanılan ağartıcıların etkinliğini artırmak için, içerisine neden NaOH gibi bazların ilave edildiğini açıklayınız.
- 15.120** Eğer bir kuvvetli asidin derişimi  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  dan daha yüksek değilse, böyle bir çözeltinin pH'sının hesaplanmasında suyun iyonlaşması mutlaka dikkate alınmalıdır. (a) Kuvvetli bir asidin pH hesaplamasına ilişkin  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan gelen  $[\text{H}^+]$  iyonunun da katkısını içeren, bir ifade türetiniz. (b)  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M HCl}$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

- 15.121 2.00 M  $\text{NH}_4\text{CN}$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.122** 0.100 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisindeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.
- 15.123 Aşağıdaki türlerin oluşumuna neden olan Lewis asit ve Lewis bazlarını belirleyiniz: (a)  $\text{AlCl}_4^-$ , (b)  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ , (c)  $\text{HCO}_2^-$ , (d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 15.124** Çok derişik NaOH çözeltileri Payreks camlarda saklanmamalıdır. Neden? (*İpucu:* Kesim 11.7'ye bakınız.)
- 15.125 Buhar fazında, asetik asit molekülleri belirli bir oranda dimerleşmek birleşir.



360 mL'lik bir ölçütlü balondaki asetik asit buhar sisteminin basıncı  $51^\circ\text{C}$ 'de 0.0342 atm'dir. Bu buhar yoğunlaştırılır ve 13.8 mL 0.0568 M NaOH ile nöttürleştirilir. (a) Bu koşullarda dimerin ayrışma derecesini ( $\alpha$ ) hesaplayınız.



(*İpucu:* Genel bir işlem için Problem 14.117'ye bakınız.) (b) (a) şıkkındaki tepkimenin  $K_p$  denge sabitini hesaplayınız.

- 15.126** 0.100 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisindeki tüm türlerin derişimlerini hesaplayınız.
- 15.127  $\text{CO}_2$  için Henry yasası sabiti  $38^\circ\text{C}$ 'de  $2.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L atm}$ 'dir. Kısmi basıncı  $38^\circ\text{C}$ 'de 3.20 atm olan gaz ile dengede bulunan  $\text{CO}_2$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.128** Hidrosiyanik asit ( $\text{HCN}$ ) zayıf bir asittir ve gaz halinde (hidrojen siyanür) gaz odalarında kullanılan öltümcül bir zehirli bileşiktir. Uygun havalandırma şartları olmadan, sodyum siyanürü asitlerle (HCl gibi) tepkimeye sokmak niçin tehlikelidir?
- 15.129 pH'sı tam 10.00 olan 250 mL'lik bir çözelti hazırlamak için yeterince suda kaç gram NaCN çözmeniz gerekir.
- 15.130** Bir formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisinin pH'sı 2.53'dür. Buna göre, çözeltinin 100.0 mL'sinde kaç g formik asit bulunur?
- 15.131 0.150 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 0.100 mol HCl içeren 1 L çözeltinin pH'sını hesaplayınız.
- 15.132** 1.87 g'lık Mg örneği pH'sı  $-0.544$  olan 80.0 mL HCl çözeltisi ile tepkimeye giriyor. Tüm Mg tepkimeye girdikten sonra çözeltinin pH'sı nedir? Çözelti hacminin sabit olduğunu kabul ediniz.
- 15.133 Size aynı derişimlerde kuvvetli bir asidin (HA) sulu çözeltisini içeren bir beher ve zayıf bir asidin (HB) sulu çözeltisini içeren ayrı bir beher verilmektedir (a) pH ölçümü, (b) elektriksel iletkenlik ölçümü, (c) bu çözeltilere Mg veya Zn etkin metalleri atıp hidrojen gazının çıkması; işlemlerini kullanarak, bu iki asidin kuvvetlerini nasıl karşılaştırırız?

- 15.134** Le Châtelier ilkesini kullanarak, sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) çözeltisinin hidroliz derecesine aşağıdaki değişimlerin etkisini inceleyiniz: (a)  $\text{HCl}$  ilavesi. (b)  $\text{NaOH}$  ilavesi. (c)  $\text{NaCl}$  ilavesi. (d) çözelti seyreltmesi.
- 15.135 Lewis asit–baz kuramına göre  $\text{SO}_2$ 'nin su ile tepkimesini açıklayınız. (*İpucu:* s.707'de  $\text{CO}_2$ 'in su ile tepkimesini örnek alınız)
- 15.136** Balığın hoş olmayan kokusu amino grubu ( $-\text{NH}_2$ ) içeren organik bileşiklerden ( $\text{RNH}_2$ ) kaynaklanır. Burada R, molekülün geri kalan kısmıdır. Aminler tıpkı amonyak gibi bazdırlar. Balık üzerine biraz limon suyu eklendiğinde kokunun büyük oranda azalmasının nedenini açıklayınız.
- 15.137 Bir metilamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) çözeltisinin pH'sı 10,64'dür. Bu çözeltinin 100.0 mL'sinde kaç gram metilamin vardır?
- 15.138** 0,400 M formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisi  $-0,758^\circ\text{C}$ 'de donar. Bu sıcaklıkta asidin  $K_a$  değerini hesaplayınız. (*İpucu:* Molaritenin molaliteye eşit olduğunu kabul ediniz. Hesaplamayı üç anlamlı rakam ile yapınız ve  $K_a$  değerini iki anlamlı rakama yuvarlayınız.)
- 15.139 Hem amit iyonu ( $\text{NH}_2^-$ ) hem de nitrür iyonu ( $\text{N}^{3-}$ ) hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazlardır. Bu nedenle sulu çözeltilerde bulunmazlar. (a) Bu iyonların su ile tepkimelerini gösteren eşitlikleri yazınız ve her bir durumda Brønsted asit ve bazını gösteriniz. (b) Bu iki iyondan hangisi daha güçlü bazdır?
- 15.140** Atmosferdeki kükürt dioksit ( $\text{SO}_2$ ) derişimi belirli bir bölgede hacimce 0,12 ppm olarak ölçülmüştür. Bu kirlenmenin sonucunda yağmur suyunun pH'sını hesaplayınız.  $\text{SO}_2$ 'ün çözünmesinin  $\text{SO}_2$  basıncını etkilemediğini kabul ediniz.
- 15.141 Kalsiyum hipoklorit [ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ] yüzme havuzları için bir dezenfektan olarak kullanılır ve suda çözündüğü zaman hipokloröz asit üretir.
- $$\text{Ca}(\text{OCl})_2(k) + 2\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 2\text{HClO}(suda) + \text{Ca}(\text{OH})_2(k)$$
- Bu asit ise aşağıdaki gibi iyonlaşır:
- $$\text{HClO}(suda) \rightleftharpoons \text{H}^+(suda) + \text{ClO}^-(suda)$$
- $$K_a = 3,0 \times 10^{-8}$$
- Kuvvetli yükseltgen madde olarak,  $\text{HClO}$  ve  $\text{ClO}^-$  nin her ikisi de hücredeki bileşenleri yok ederek bakterileri öldürür. Bununla birlikte, çok yüksek derişimdeki  $\text{HClO}$  yüzücülerin gözlerini tahriş eder ve  $\text{ClO}^-$  in çok yüksek derişimi güneş ışığı altında iyonların bozunmasına neden olur. Havuz suyu için tavsiye edilen pH 7,8'dir. Bu pH'da mevcut olan bu türlerin ( $\text{HClO}$  ve  $\text{ClO}^-$ ) yüzdesini hesaplayınız.
- 15.142** Kokulu bir tuz olan amonyum karbonatın [ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ] hangi etki ile koku verdiğini açıklayınız. (*İpucu:* burun yolunda oluşan ince film halindeki çözeltisi hafif bazik olan bileşik.)
- 15.143 Birleşik Devletlerde, yıllık üretilen hidroklorik asidin yaklaşık yarısı (1,5 milyar kg) metal temizleme işleminde kullanılır. Bu işlem, kaplamacılıkta kullanılacak metalin yüzeyindeki metal oksidi temizlemek amacı ile yapılır. (a) Demir üzerindeki pas tabakasını gösteren demir (III) oksit ve  $\text{HCl}$  arasındaki tepkimenin toplam ve net iyonik eşitliklerini yazınız. Brønsted asit ve bazını belirtiniz. (b) Hidroklorik asit, su borularından (bakınız s.126) tortuyu (tortu çoğunlukla  $\text{CaCO}_3$ 'dür) uzaklaştırmak için de kullanılır. Hidroklorik asit, kalsiyum karbonat ile iki basamaklı tepkimeye girer; Birinci basamakta bikarbonat iyonu oluşturur. Daha sonra ikinci basamakta bikarbonat iyonundan  $\text{CO}_2$  oluşturur. Bu iki basamak ve tüm tepkime için eşitlikleri yazınız. (c) Hidroklorik asit yeraltından petrol çıkarmak için de kullanılır.  $\text{HCl}$  kayaları çözer (genellikle  $\text{CaCO}_3$ ), böylece petrol çok daha kolay yüzeye akıtılabilir. Bu işlemde, kayaları çözmek için kütlece yüzde 15'lik  $\text{HCl}$  çözeltisi petrol kuyusuna akıtılmaktadır. Asit çözeltisinin yoğunluğu 1,073 g/mL ise, kayaları çözmek için kullanılan çözeltinin pH'sı nedir?
- 15.144** Aşağıdakilerden hangisi Lewis asit–baz tepkimesini göstermez?
- (a)  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$   
 (b)  $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{NBF}_3$   
 (c)  $\text{PF}_3 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{PF}_5$   
 (d)  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$
- 15.145 Aşağıdaki ifadeler doğru mu, yanlış mı? Yanlış ise, neden yanlıştır açıklayınız. (a) Tüm Lewis asitleri Brønsted asitleridir. (b) bir asidin eşlenik bazı, daima bir negatif yük taşır. (c) bir bazın yüzde iyonlaşması çözeltideki derişimi ile artar. (d) baryum florür çözeltisi asidiktir.
- 15.146** pH'sı 5,76 olan 528 mL'lik tek protonlu kuvvetli bir asit çözeltisinin pH'sını 5,34'e getirmek için, pH'sı 4,12 olan aynı asit çözeltisinden kaç mililitre eklenmelidir? Hacimlerin toplanabilir olduğunu kabul ediniz.
- 15.147 0,80 M  $\text{HNO}_2$  çözeltisinin pH'sını ve iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız.
- 15.148** İki zayıf asit  $\text{HX}$  (Molekül kütlesi = 180 g/mol) ve  $\text{HY}$  (Molekül kütlesi = 78,0 g/mol) düşünelim.  $\text{HX}$ 'in 16,9 g/L'lik çözeltisi ile  $\text{HY}$ 'nın 9,05 g/L'lik çözeltisi aynı pH'ya sahiptirler. Bu derişimlerde hangisi daha kuvvetli asittir?
- 15.149 Hemoglobin (Hb) oksijeni taşımakla görevli bir kan proteimidir. Protonlanmış hali,  $\text{HbH}^+$  şeklinde bulunabilir. Oksijenin bağlanması, basitleştirilmiş bir eşitlikle aşağıdaki gibi gösterilebilir.
- $$\text{HbH}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2 + \text{H}^+$$
- (a) Oksijen derişiminin en yüksek olduğu akciğerlerde hemoglobin hangi halde bulunur? (b) Metabolizma tarafından üretilen  $\text{CO}_2$ 'in açığa çıktığı vücut dokularında, karbonik asit oluşumundan



dolayı ortam daha çok asidiktir. Bu şartlar altında hemoglobin hangi halde bulunur? (c) Bir kişi hızlı nefes alıp verdiği zaman, kanındaki  $\text{CO}_2$  derişimi azalır. Bu durum, yukarıdaki dengeyi nasıl etkiler? Genellikle, hızlı nefes alıp veren kişiye bir kâğıt torbasına nefes alıp vermesi önerilir. Bu davranış, kişiye nasıl yardımcı olur?

**15.150** 1,294 g metal karbonat ( $\text{MCO}_3$ ) örneği, 0,100 M HCl çözeltisinin 500 mL'si ile tepkimeye giriyor. Fazla HCl, 32,80 mL 0,588 M NaOH ile nötürleştiriliyor. Bu metal ne olabilir?

15.151 HA zayıf asidinin derişimi 10 kat düşürüldüğünde, yüzde iyonlaşması  $\sqrt{10}$  kat artar ifadesini ispatlayınız. Herhangi bir varsayımı belirtiniz.

**15.152** 1,00 M HCN ve 1,00 M HF içeren bir çözeltinin pH'sını hesaplayınız. Bu çözeltideki  $\text{CN}^-$  iyonu derişimini (molarite olarak) 1,00 M HCN çözeltisindeki ile karşılaştırınız. Farkı yorumlayınız.

15.153 Diş minesi hidroksiapatit [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ]’dir. Hidroksiapatit suda çözündüğünde (*demineralizasyon* adı verilen bir işlem) aşağıdaki gibi ayrışır:



*Remineralizasyon* olarak adlandırılan ters işlem ise diş çürütmesine karşı vücudun doğal savunmadır. Besinlerden üretilen asitler  $\text{OH}^-$  iyonlarını uzaklaştırırlar ve böylece mine tabakasını zayıflatırlar. Çoğu diş macunları NaF veya  $\text{SnF}_2$  gibi bir florür bileşiği içerir. Diş çürütmesini önlemede bu bileşiklerin işlevi nedir?

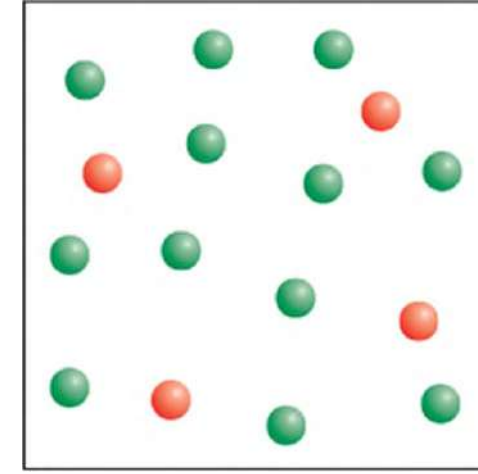
**15.154** Normal kaynama noktasında suyun pH'sını hesaplamak için van't Hoff eşitliğini (Problem 14.119’a bakınız) ve Ek 3’deki verileri kullanınız.

15.155 HA gaz bileşiği  $28^\circ\text{C}$ ’de ve 0,982 atm’de 1,16 g/L yoğunluğa sahiptir. Bu bileşiğin 2,03 g’ı suda çözülüyor ve tam olarak 1 L’ye seyreltiliyor.  $25^\circ\text{C}$ ’de, HA iyonlaşması sonucunda bu çözeltinin pH’sı 5,22 ölçüldüğüne göre, HA asitinin  $K_a$ ’sını hesaplayınız.

**15.156** 10,0 g beyaz fosfor örneği oksijenin fazlasında yakılmıştır. Oluşan ürün  $25^\circ\text{C}$ ’de, 500 mL’lik çözelti elde etmek için yeterince suda çözündüğünde çözeltinin pH’sını hesaplayınız.

15.157 0,20 M  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisinin pH’sını hesaplayınız. (*İpucu:* Bir yaklaşım olarak, önce hidroliz ve iyonlaşmayı ayrı ayrı hesaplayınız, daha sonra kısmi nötürleştirmeyi)

**15.158** (a) Burada hidroksit iyonları ve hidronyum iyonlarını içeren bir çözelti gösteriliyor. Çözeltinin pH değeri nedir? (b) Çözeltinin pH’sı 5,0 ise her  $\text{OH}^-$  iyonunu çekmek için kaç tane  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonuna ihtiyaç duyarsınız? Renk kodları  $\text{H}_3\text{O}^+$  (kırmızı) ve  $\text{OH}^-$  (yeşil)’dir. Açıklık amacıyla su molekülleri ve karşı iyonlar çıkarılmıştır.



15.159 Bu bölümde, HCl, HBr, ve HI kuvvetli asitler olarak sıralanmıştır, çünkü suda tamamen iyonlaşabilecekleri varsayılır. Bununla birlikte, sudan daha zayıf bir Brønsted bazı olan asetik asit gibi bir çözütici seçersek,  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$  şeklinde artan kuvvette asitleri sıralamak mümkündür. (a) Asitler ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  arasındaki proton transferini gösteren eşitlikleri yazınız. Bu çözüticide deneysel olarak asitlerin kuvvetini nasıl karşılaştırdığımızı açıklayınız. (b) Eşlenik asit olan  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ ’nin Lewis yapısını çizin.

**15.160** Aşağıdaki tepkimeler için  $\Delta H^\circ_{\text{tep}}$  değerini hesaplamak için Ek 3’deki verileri kullanınız: (a)  $\text{NaOH}(\text{suda}) + \text{HCl}(\text{suda}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  ve (b)  $\text{KOH}(\text{suda}) + \text{HNO}_3(\text{suda}) \rightarrow \text{KNO}_3(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ . Sonuçlarımızı yorumlayınız.

### Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

- 15.161 Malonik asit  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$  iki protonlu bir asittir. Bu asitin iki  $K_a$  değerini asetik asitin  $(\text{CH}_3\text{COOH})$   $K_a$  değeri ile karşılaştırmız ve sonra üç  $K_a$  değerlerindeki farklılıkları açıklayınız.
- 15.162 Tums tablet(antiasit) içeriğine bakınız. Kişinin mide özsuu pH'sını 1,2'den 1,5 değerine artırmak için kaç tane tablete ihtiyaç vardır.
- 15.163 Fosforik asit,  $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{suda})$ , iki protonlu bir asit olup  $K_{a1}$  değeri  $3 \times 10^{-2}$  dir. (a) Çizelge 15.5'deki  $K_a$  değerlerine baktıktan sonra  $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{suda})$ 'ın  $K_{a2}$  değerini tahmin ediniz ve  $0,10 \text{ M Na}_2\text{HPO}_3(\text{suda})$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (b)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ 'ün yapısı

Çizelge 15.5'de verilmektedir.  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{suda})$  üç protonlu bir asit olduğunu halde, neden  $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{suda})$  sadece iki protonlu bir asittir. açıklayınız.

- 15.164 Tavuk yumurta kabukları başlıca kalsiyum karbonat( $\text{CaCO}_3$ )tan oluşmaktadır. Kimya ve biyoloji derslerinde yapılan klasik bir gösteride, sirke, çiğ yumurta kabuğunu uzaklaştırmak ve yumurtayı çevreleyip sağlam tutan yarı geçirgen zarı çıkarmak için kullanılır. Bir tavuk yumurtasını şematik olarak görmek için s.776'daki "Kimyanın Gizemi" bölümüne bakınız. Yumurtadan tüm kabukları uzaklaştırmak için gerekli olan en az sirke miktarını tahmin ediniz.

### Alystırmaların Cevapları

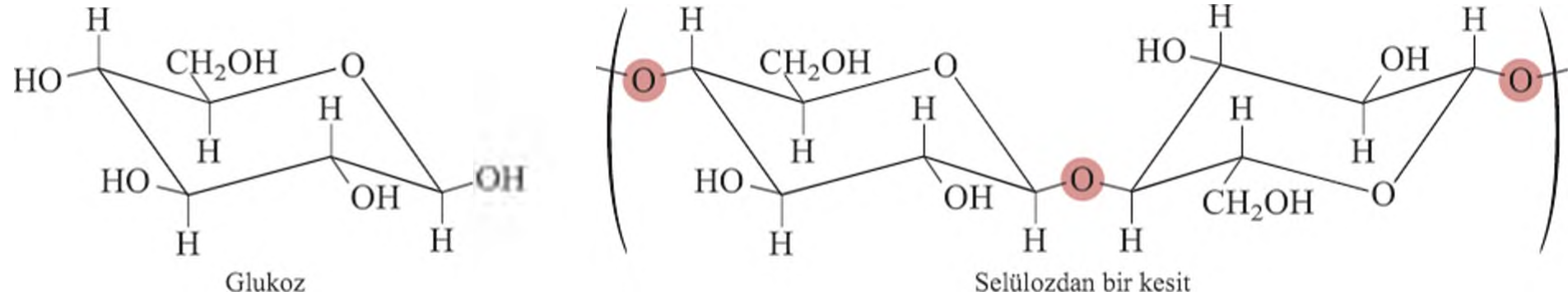
- 15.1 (1)  $\text{H}_2\text{O}$  (asit) ve  $\text{OH}^-$  (baz); (2)  $\text{HCN}$  (asit) ve  $\text{CN}^-$  (baz). 15.2  $7,7 \times 10^{-15} \text{ M}$ . 15.3 0,12. 15.4  $4,7 \times 10^{-4} \text{ M}$ . 15.5 7,40. 15.6 12,56. 15.7 1'den daha küçük. 15.8 2,09. 15.9  $2,2 \times 10^{-6}$ . 15.10 12,03. 15.11  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,11 \text{ M}$ .  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,086 \text{ M}$ .  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,086 \text{ M}$ . 15.12  $\text{HClO}_2$ . 15.13 8,58. 15.14 (a)  $\text{pH} \approx 7$ , (b)  $\text{pH} > 7$ , (c)  $\text{pH} < 7$ , (d)  $\text{pH} > 7$ . 15.15 Lewis asit:  $\text{Co}^{3+}$ ; Lewis baz:  $\text{NH}_3$ .



## Çürüyen Kağıtlar

Koleksiyonlarında bulunan eski kitapların çoğu bozunuma uğradığından, kütüphaneciler kitapları için hep endişe ederler. Bu durum aslında oldukça üzücüdür. Çünkü sayfaları gevrekleşen kitaplar Amerikan Kongre Kütüphanesi'ndeki kitapların yaklaşık üçte birinin okuyucuları arasındaki dolaşımına izin vermemektedir. Peki, kitaplar neden bozunuma uğramaktadır?

On sekizinci yüzyılın ikinci yarısına kadar, batı yarımkürede üretilen kağıtların neredeyse tamamı, daha çok selülozdan oluşan keten veya pamuk bezden yapıldı. Selüloz, belirli bir biçimde bir araya gelen glukoz ( $C_6H_{12}O_6$ ) birimlerinden oluşan bir polimerdir:



Zamanla kağıt talebi arttıkça, ağaç hamuru selüloz kaynağı olan bu bezlerin yerine kullanılmıştır. Ağaç hamuru, lignin adı verilen ve kağıda sağlamlık kazandıran bir organik polimer içerir. Ancak, lignin çok kolay yükseltgenir ve kağıdın renginin kaybolmasına neden olur. Uzun ömürlü olması önemli olmayan kitap ya da gazetelerde lignini uzaklaştırılmamış olan ağaç hamuru kullanılmaktadır.

Ağaç hamurundan yapılmış kağıt ile ilgili bir başka sorun, bu kağıtların gözenekli olmasıdır. Kağıdın yüzeyindeki bu küçük delikler baskı esnasında mürekkebi sünger gibi çeker ve mürekkep istenilenden daha geniş bir alan üzerine yayılır. Bu gözenekler, mürekkebin dağılmasını önlemek için alüminyum sülfat [ $Al_2(SO_4)_3$ ] ve reçine uygulanarak kapatılır. *Haşılama* olarak adlandırılan bu işlem sonucunda kağıda pürüzsüz bir yüzey kazandırılır. Sizde bir gazete sayfası ile bu sayfanın yüzeyini inceleyerek *haşılama* yapılmış olan kağıtla yapılmamış olan kağıdı kolayca anlayabilirsiniz(ya da keçeli bir kalem ile her iki kağıda yazarak deneyiniz). Alüminyum sülfat renksiz ve ucuz olduğundan bu işlem için tercih edilmektedir. Haşılama yapılmayan kağıt parçalanmadığından, alüminyum sülfat bu yavaş çürümekten sorumlu olmalıdır. Peki nasıl?

## Kimyasal İpuçları

1. “Haşılama” yapılmış kağıt içeren kitaplar, yüksek nemli bir ortamda saklandığı zaman,  $Al_2(SO_4)_3$  bu nemi absorblar ve  $H^+$  iyonu üretir.  $H^+$  iyonları, yukarıdaki selülozda koyu renkle gösterilen O atomlarına bağlanarak selülozun hidrolizini katalizler. Bunun sonucunda, uzun zincirli glukoz birimleri ayrılır ve kağıt dağılmaya başlar.  $Al_2(SO_4)_3$ 'den  $H^+$  iyonlarının üretimi için eşitlikleri yazınız.
2. Kağıtların bozunmasını önlemek için yapılabilecek en iyi işlem, bir baz ile muamele etmektir. Ancak, bu işlem için NaOH (kuvvetli bir baz) veya  $NH_3$  (zayıf bir baz) kullanmak, her ikiside tatmin edici tercihler değildir. Kağıttaki asidi nötrleştirmek için bu maddelerin nasıl kullanılabileceğini ve dezavantajlarını açıklayınız.



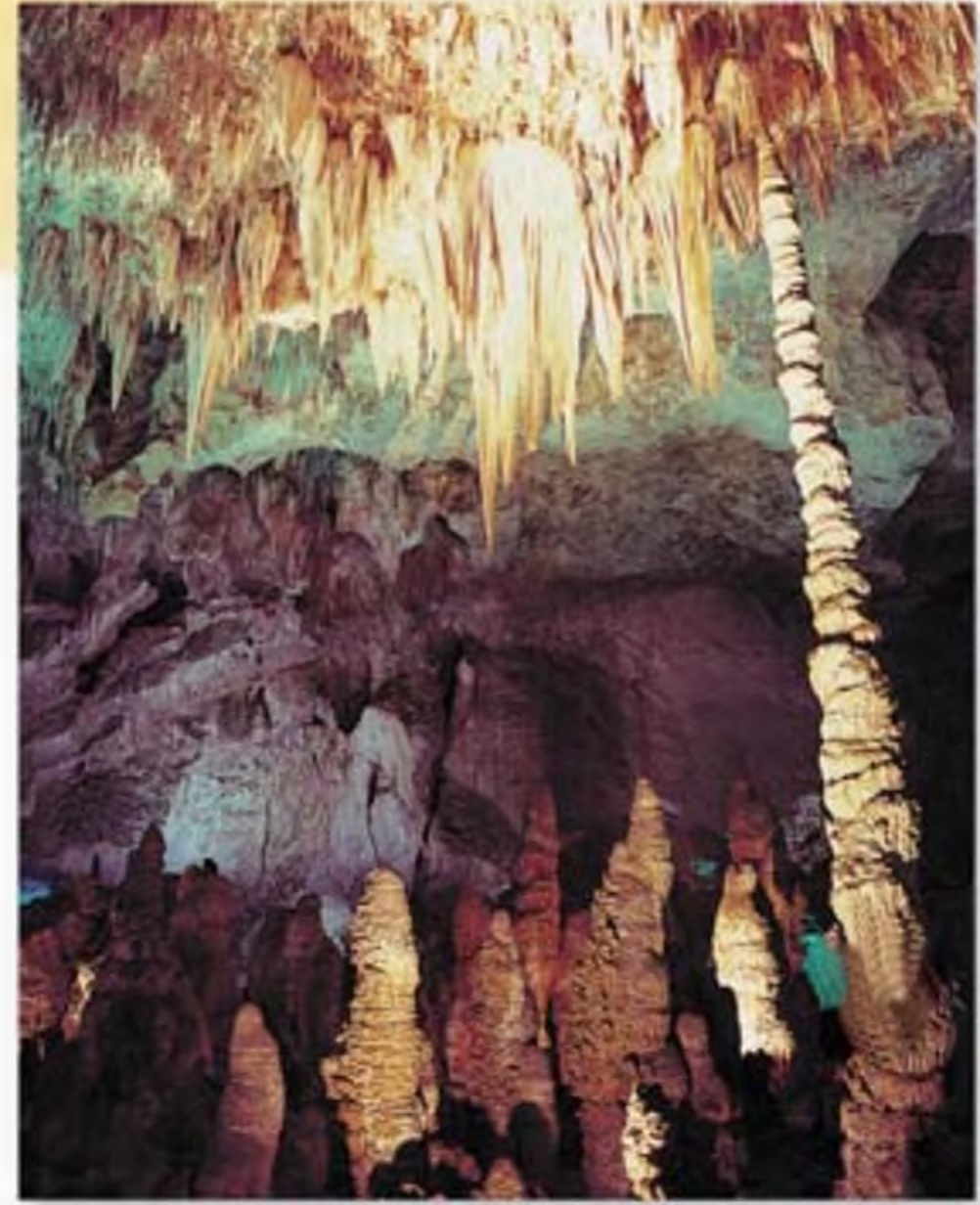
Asitten zarar görmüş bir kağıt

3. Pek çok denemeden sonra, kimyacılar kağıdı koruyan bir bileşik geliştirdiler: Dietilçinko  $[Zn(C_2H_5)_2]$ . Dietilçinko uçucu bir maddedir ve buna göre korunacak olan kitapların üzerine püskürtülebilir. Dietilçinko su ile, çinko oksit ( $ZnO$ ) ve etan ( $C_2H_6$ ) gazı oluşturmak üzere tepkimeye girer. (a) Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b)  $ZnO$  amfoterik bir oksittir.  $ZnO$ 'in  $H^+$  iyonları ile tepkimesi nedir?
4. Dietilçinkonun bir dezavantajı, havada son derece yanıcı olmasıdır. Bu nedenle, bu bileşik uygulandığı zaman, oksijen olmamalıdır. Buna göre, bir kütüphanede, kitap yığınlarının üzerine dietilçinko püskürtmeden önce odadan oksijeni nasıl uzaklaştırırsınız?
5. Günümüzde haşılama titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) ile yapılır. Titanyum dioksit, tıpkı  $ZnO$  gibi, selülozun hidrolizini önleyen beyaz ve zehirsiz bir maddedir.  $TiO_2$ 'in  $ZnO$ 'e göre ne avantajı vardır?



# Bölüm 16

## Asit-Baz ve Çözünürlük Dengeleri



Aşağıya doğru büyüyen ve buz saçağına benzeyen kısımlar sarkıt, yukarıya doğru büyüyenler ise dikittir. Esas olarak kalsiyum karbonat olan bu yapıların oluşumu binlerce yıl alabilir.

### Bölüm Başlıkları

- 16.1** Heterojen ve Homojen Çözelti Dengelerinin Karşılaştırılması
- 16.2** Ortak İyon Etkisi
- 16.3** Tampon Çözeltiler
- 16.4** Asit-Baz Titrasyonları
- 16.5** Asit-Baz İndikatörleri
- 16.6** Çözünürlük Dengeleri
- 16.7** Ayırimsal Çöktürme ile İyonların Ayrılması
- 16.8** Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük
- 16.9** pH ve Çözünürlük
- 16.10** Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük
- 16.11** Çözünürlük Çarpımı İlkesinin Nitel Analize Uygulanması

### Toplu Bakış

- Bölüm 15'deki asit-baz özelliklerini ve tepkimelerini, ortak iyonun asitlerin iyonlaşma derecesine ve dolayısıyla çözelti pH'sına etkisini de dikkate alarak öğrenmeye devam ediyoruz. (16.2)
- Daha sonra, tartışmamızı küçük miktarlardaki asit ve baz ilaveleri ile pH'sı önemli ölçüde değiştirmeyen tampon çözeltilere yayacağız. (16.3)
- Asit-baz kimyası üzerine olan tartışmamızı, asit-baz titrasyonlarını daha detaylı inceleyerek sonuçlandıracağız. Kuvvetli ve zayıf asit veya kuvvetli ve zayıf bazları içeren titrasyonların her basamağında, pH hesaplamayı öğreneceğiz. Ayrıca, bir titrasyonun dönüm noktasını belirlemede hangi asit-baz indikatörlerinin kullanılabileceğini göreceğiz. (16.4 ve 16.5)
- Sonra, az çözünen tuzların çözünürlüğüyle ilgili heterojen dengeyi inceleyeceğiz. Bu maddelerin çözünürlüğünü çözünürlük çarpımı yardımıyla ifade etmeyi öğreneceğiz. Ayrıca, çözünürlük çarpımlarındaki farklılığa bağlı olarak, metal iyonlarının birbirinden etkili bir şekilde nasıl ayrılabilceğini göreceğiz. (16.6 ve 16.7)
- Daha sonra, çözünürlük üzerine pH ve ortak iyon etkisinin Le Châtelier prensibiyle nasıl açıklanabildiğini göreceğiz. (16.8 ve 16.9)
- Az çözünen bir bileşiğin çözünürlüğünü, bir tür Lewis asit-baz tepkimesi olan kompleks iyon oluşumunun nasıl artırdığını öğreneceğiz. (16.10)
- Son olarak çözünürlük çarpımı ilkesini, iyonları tanımanızı sağlayan, çözeltideki iyonların nitel analizine uygulayacağız.

**B**u bölümde, asit-baz tepkimelerini tampon etkisi ve titrasyonlar tartışmasıyla incelemeye devam edeceğiz. Daha sonra, sulu çözelti dengelerinin diğer bir türü olan az çözünen tuzlar ve iyonları arasında oluşan dengeleri göreceğiz.

## 16.1 Heterojen ve Homojen Çözelti Dengelerinin Karşılaştırılması

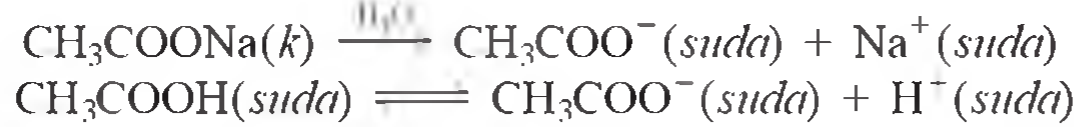
15. Bölümde zayıf asit ve zayıf bazların suda tam olarak iyonlaşmadığını gördük. Örneğin, zayıf bir asidin çözeltideki dengesi;  $H^+$  iyonlarını, eşlenik bazını ve iyonlaşmamış asitini de içerir. Bununla birlikte, bu türlerin tümü çözeltide çözünmüş olup, sistem homojen bir denge oluşturmuştur (Bakınız Bölüm 14).

Bu bölümün ikinci yarısında göreceğimiz gibi, diğer bir denge türü de az çözünen maddelerin çözünme ve çökelmelerini içerir. Bu, heterojen bir dengeye örnektir. Başka bir ifadeyle, çözünürlük dengeleri birden çok fiziksel faz içerirler.

## 16.2 Ortak İyon Etkisi

Bölüm 15'deki asit-baz iyonlaşması ve tuz hidrolizi örneklerimiz tekli bir çözünen içeren çözeltilerle sınırlıydı. Bu kısımda, aynı iyon (katyon veya anyon) sahip iki çözünen maddenin, *ortak iyon etkisi* olarak adlandırılan asit-baz özelliklerini inceleyeceğiz.

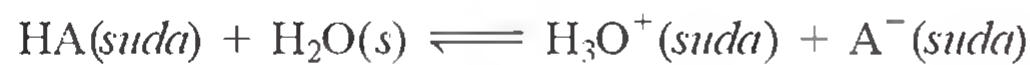
Ortak iyonun varlığı bir zayıf asit veya bir zayıf bazın iyonlaşmasını bastırır. Örneğin, sodyum asetat ve asetik asit aynı çözeltide çözünürse, onların her ikisi de  $CH_3COO^-$  iyonlarını vermek üzere ayrışır ve iyonlaşır:



$CH_3COONa$  kuvvetli bir elektrolittir ve bu nedenle çözeltide tamamen ayrışır. Ancak, zayıf bir asit olan  $CH_3COOH$  çok az iyonlaşır. Le Châtelier ilkesine göre, ilave edilen  $CH_3COONa$  dan gelen  $CH_3COO^-$  iyonları,  $CH_3COOH$  çözeltisindeki  $CH_3COOH$  ın iyonlaşmasını azaltacak (yani, denge sağdan sola kayar), hidrojen iyonu derişimini ise buna bağlı olarak düşecektir. Örneğin,  $CH_3COOH$  ve  $CH_3COONa$  ın her ikisini de içeren bir çözeltideki asit miktarı, aynı derişimdeki sadece  $CH_3COOH$  içeren bir çözeltideki asit miktarından daha az olacaktır.  $CH_3COO^-$  ilavesiyle asetik asidin iyonlaşma dengesindeki kayma, tuzdan gelen asetat iyonları sebebiyledir.  $CH_3COO^-$  iyonu, hem  $CH_3COOH$  hemde  $CH_3COONa$  tarafından sağlandığı için ortak iyondur.

**Ortak iyon etkisi**, *çözünen madde ile ortak bir iyonla sahip bir bileşiğin ilavesinin sebep olduğu denge kaymasıdır*. Ortak iyon etkisi, bir çözeltinin pH'sının ve az çözünen bir tuzun çözünürlüğünün (bu bölümde daha sonra tartışılacaktır) belirlenmesinde önemli rol oynar. Burada ortak iyon etkisinin bir çözeltinin pH'sı ile ilgisini inceleyeceğiz. Kendisine özgü bir adı olmasına rağmen, ortak iyon etkisinin Le Châtelier ilkesinin özel bir hali olduğu unutulmamalıdır.

Zayıf bir asit ve bu zayıf asidin  $NaA$  gibi çözünen bir tuzunu içeren bir çözeltinin pH'sını düşünelim. Aşağıdaki eşitliği yazarak başlayalım:



veya basit olarak,  $HA(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + A^-(suda)$

Ortak iyon etkisi basitçe Le Châtelier ilkesinin bir uygulamasıdır.



İyonlaşma sabiti  $K_a$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (16.1)$$

ile verilir. Denklem (16.1) yeniden düzenlenirse,

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

eşitliğini verir. Her iki tarafın eksi logaritması alınarak,

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ve buradanda şöyle yazılabilir:  $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$  (16.2)

Yukarıdaki eşitlikte:

$$pK_a = -\log K_a \quad (16.3)$$

pH değeri  $[H^+]$  ya bağlı olduğu gibi  $pK_a$  değeri  $K_a$  ya bağlıdır. Daha kuvvetli asitlerde (yani,  $K_a$  değeri daha büyük)  $pK_a$  daha küçüktür.

Eşitlik (16.2) *Henderson-Hasselbalch* eşitliği olarak adlandırılır. Bu ifadenin daha genel bir şeklini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \quad (16.4)$$

$pK_a$ 'nın bir sabit olduğu, ancak eşitlik 16.4'deki iki derişim oranının çözeltiye bağlı olduğu, unutulmamalıdır.

Bizim örneğimizde, HA asit  $A^-$  ise eşlenik bazdır. Böylece eğer  $K_a$  ile asit ve asidin tuzunun derişimlerini bilirsek çözeltinin pH'sını hesaplayabiliriz.

Henderson-Hasselbalch eşitliğinin denge sabiti ifadesinden türetildiğini hatırlamak önemlidir. Eşlenik bazın kaynağı ne olursa olsun, yani ister sadece asitten gelsin isterse asit ve tuzundan sağlansın. Henderson-Hasselbalch eşitliği geçerlidir.

Ortak iyon etkisini içeren problemlerde, HA gibi zayıf bir asidin ve onun NaA gibi tuzunun başlangıç derişimleri genellikle verilir. Bu türlerin derişimleri oldukça yüksek ( $\geq 0,1 M$ ) olduğu sürece, asidin iyonlaşmasını ve tuzun hidrolizini ihmal edebiliriz. HA zayıf bir asit olduğunda ve  $A^-$  iyonunun hidroliz derecesi küçük olduğunda (genellikle böyledir), bu geçerli bir yaklaşımdır. Ayrıca, NaA'dan gelen  $A^-$  nin varlığı HA'nın iyonlaşmasını, HA'nın varlığı ise  $A^-$  nin hidrolizini bastırır. Böylece, eşitlik 16.1 veya eşitlik 16.4'deki denge derişimleri yerine başlangıç derişimleri kullanılabilir.

Örnek 16.1'de ortak iyon içeren bir çözeltinin pH'sını hesaplayacağız.

### Örnek 16.1

(a) 0,20 M  $CH_3COOH$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (b) 0,20 M  $CH_3COOH$  ve 0,30 M  $CH_3COONa$  içeren bir çözeltinin pH'sı nedir?  $CH_3COOH$  için  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ .

(Devamı)

**İzlenecek Yol** (a) Önce  $[H^+]$  derişimini ve buna göre Örnek 15.8 (s. 683)'deki işlemi izleyerek çözeltinin pH'sını hesaplarız. (b)  $CH_3COOH$  zayıf bir asittir:  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$  ve  $CH_3COONa$  çözeltide tamamen ayrışarak çözünen bir tuzdur ( $CH_3COONa \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$ ). Burada ortak iyon asetat,  $CH_3COO^-$ , iyonudur. Denge, çözeltideki başlıca türler  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$  ve  $H_2O$ 'dur.  $Na^+$  iyonu asit veya baz özelliğine sahip değildir ve ayrıca suyun iyonlaşmasını ihmal ederiz.  $K_a$  bir denge sabiti olduğu için, sadece asit olsun veya çözeltide asit ve onun tuzunun karışımı olsun onun değeri aynıdır. Buna göre, dengedeki  $[CH_3COOH]$  ve  $[CH_3COO^-]$  derişimlerini, bildiğimizde, dengedeki  $[H^+]$  derişimini ve buna göre pH değerini hesaplayabiliriz.

**Çözüm** Bu durumda, derişimdeki değışimleri aşağıdaki gibi yazabiliriz;

	$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CH_3COO^-(suda)$		
Başlangıç (M):	0,20	0	0
Değişim (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,20 - x$	$x$	$x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x}$$

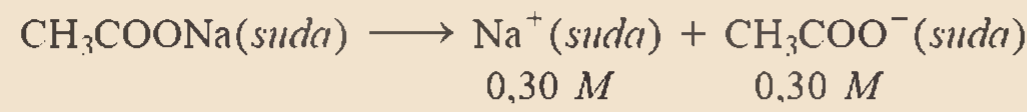
$0,20 - x \approx 0,20$  olduğunu varsayarsak.

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,20 - x} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

buluruz.  $x = [H^+] = 1,9 \times 10^{-3} M$

Buradan,  $pH = -\log(1,9 \times 10^{-3}) = 2,72$

(b) Sodyum asetat kuvvetli bir elektrolittir ve çözeltide tamamen ayrışır:



Dengedeki türlerin başlangıç derişimlerini, değışimleri ve dengedeki son derişimleri aşağıdaki gibi yazabiliriz:

	$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CH_3COO^-(suda)$		
Başlangıç (M):	0,20	0	0,30
Değişim (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Denge (M):	$0,20 - x$	$x$	$0,30 + x$

Eşitlik (16.1)'den,

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x}$$

(Devamı)



$0,30 + x \approx 0,30$  ve  $0,20 - x \approx 0,20$  yaklaşımının geçerli olduğunu varsayarak:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,30 + x)}{0,20 - x} \approx \frac{(x)(0,30)}{0,20}$$

ve.  $x = [\text{H}^+] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$

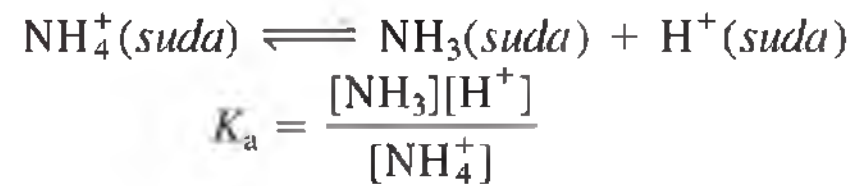
Buradan.  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$   
 $= -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,92$

**Kontrol** (a) ve (b)'deki sonuçları karşılaştırsak, ortak iyon ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) mevcut olduğu zaman Le Châtelier ilkesine göre dengenin sağdan sola doğru kaydığını görürüz. Bu olay zayıf asidin iyonlaşma derecesini düşürür. Sonuç olarak, (b)'de daha az  $\text{H}^+$  iyonu oluşur ve çözeltinin pH'sı (a)'dakinden daha yüksek olur. Her zaman olduğu gibi varsayımların geçerliliğini kontrol etmelisiniz.

**Alıştırma** 0,30 M  $\text{HCOOH}$  ve 0,52 M  $\text{HCOOK}$  içeren bir çözeltinin pH'sı nedir? Sonucumuzu 0,30 M  $\text{HCOOH}$  çözeltisinin pH'sıyla karşılaştırmamız.

Berzer problem: 16.5.

Ortak iyon etkisi,  $\text{NH}_3$  gibi bir zayıf baz ve bu bazın  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibi bir tuzunu içeren çözeltelerde de etkilidir. Böyle bir çözeltide dengede:



Bu sistem için Henderson-Hasselbalch eşitliğini aşağıdaki gibi türetebiliriz. Yukarıdaki eşitliği yeniden düzenlersek,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

eşitliğini buluruz. Her iki tarafın eksi logaritmasını alırsak,

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

veya

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$\text{NH}_3$  ve onun  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tuzunu içeren bir çözelti, aynı derişimde sadece  $\text{NH}_3$  içeren bir çözeltiden *daha az* bazıktır. Çünkü hem bazın hemde onun tuzunun aynı çözeltide bulunduğu durumda, ortak iyon olan  $\text{NH}_4^+$  iyonu  $\text{NH}_3$ 'ün iyonlaşmasını bastırır.

## 16.3 Tampon Çözeltiler

**Tampon çözelti** (1) zayıf bir asit ya da zayıf bir bazın ve (2) bunların tuzlarının bir çözeltisidir; her iki bileşen de ortamda mevcut olmalıdır. Tampon çözelti, küçük miktarlarda asit ya da bazın ilavesi ile pH'daki değişime direnç gösterme yeteneğine



Damar içine enjekte edilen sıvılar kan pH'sını muhafaza edebilecek tampon sistemlerini içermelidirler.

sahip olmalıdır. Kimyasal ve biyolojik olaylarda tampon çözeltiler çok önemli yer tutarlar. İnsan vücudundaki pH, bir akışkandan diğerine büyük ölçüde değişiklik gösterir. Örneğin, midemizdeki mide özsuyunun pH'sı yaklaşık 1,5 iken kanın pH'sı yaklaşık 7,4'dür. Enzimlerin tam işleyebilmesi ve ozmotik basıncın dengelenmesi için hayatı öneme sahip olan pH değeri çoğu kez tamponlarla sağlanır.

Bir tampon çözelti, dışarıdan ilave edilen OH<sup>-</sup> iyonları ile tepkimeye girecek kadar büyük derişimde asit bileşenini; yine dışarıdan ilave edilen, H<sup>+</sup> iyonları ile tepkimeye girecek kadar yüksek derişimli bir baz bileşenini içermelidir. Ayrıca, tamponun asit ve baz bileşenleri nütürleşme tepkimelerinde tamamen tüketilmemelidir. Bu koşullar, tampon çözeltinin eşlenik asit-baz çifti yani bir zayıf asit ve onun eşlenik bazı veya bir zayıf baz ve onun eşlenik asidi ile sağlanır.

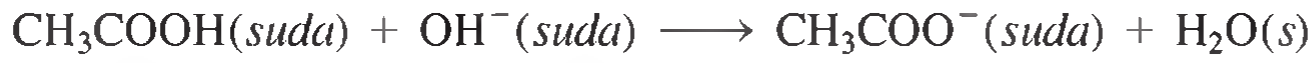
Basit bir tampon çözelti, asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) ve sodyum asetatın (CH<sub>3</sub>COONa) uygun miktarlarının suda çözülmesiyle hazırlanabilir. Asit ve eşlenik bazın denge derişimlerinin, başlangıçta suya eklenen CH<sub>3</sub>COOH ve CH<sub>3</sub>COONa derişimleri ile aynı olduğu düşünilabilir (bak s.724). Bu iki maddeyi (eşlenik asit ve baz) taşıyan çözelti, ilave edilen asidi ya da bazı nütürleştirebilme yeteneğine sahiptir. Sodyum asetat, kuvvetli bir elektrolittir ve tamamen ayrışır:



Eğer yukarıdaki çözeltiye asit eklenirse, H<sup>+</sup> iyonları tampondaki eşlenik baz olan CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> tarafından aşağıdaki eşitliğe göre tüketilecektir.



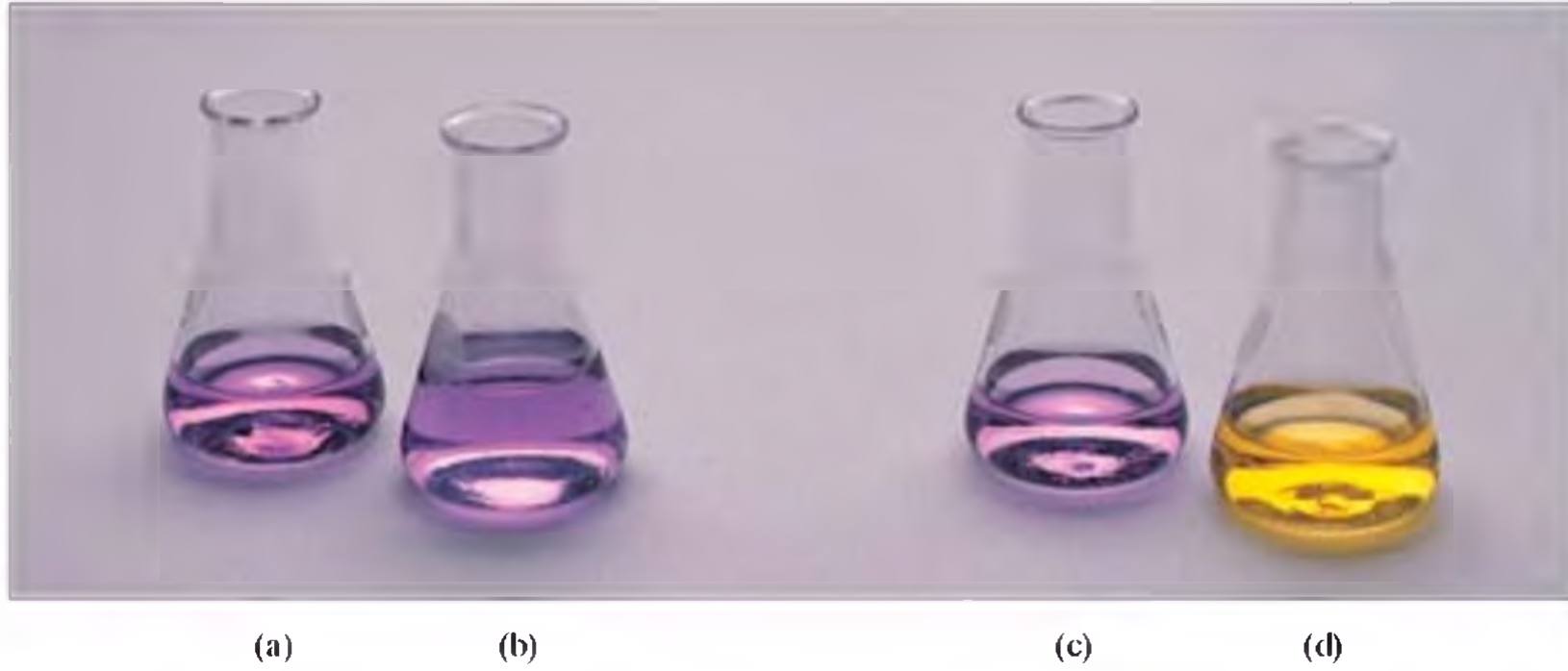
Eğer tampon sistemine baz eklenirse, OH<sup>-</sup> iyonları tampondaki asit tarafından nütürleştirilecektir.



Gördüğünüz gibi, bu tampon sistemini gösteren tepkimeler, Örnek 16.1'de tanımlanan ortak iyon etkisi için söylenenlerle aynıdır. *Tampon kapasitesi*, yani, tampon çözeltisinin etkinliği, tamponu oluşturan asit ve onun eşlenik bazının miktarlarına bağlıdır. Miktarın fazlalığı tamponlama kapasitesini artırır.

Genel olarak, bir tampon sistemi “tuz/asit” yani “eşlenik baz/asit” şeklinde ifade edilir. Böylece sodyum asetat-asetik asit tampon sistemi CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH yani CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/CH<sub>3</sub>COOH şeklinde yazılabilir. Şekil 16.1 bu tampon sisteminin etkisini göstermektedir.

Örnek 16.2, tampon etkisi göstermeyen asit-tuz sistemleriyle bu etkiyi gösterenlerin ayırt edilmesine ilişkindir.



Animasyon  
Tampon Çözeltiler

Animasyon  
Tampon Çözeltilerin Özellikleri

**Şekil 16.1** Bir asit-baz indikatörü olan bromfenol mavisi (şekilde görülen tüm çözeltilere eklenmiştir.) tampon etkisini göstermede kullanılabilir. İndikatörün rengi pH 4,6'nın yukarısında mavi-mor, pH 3,0'ın aşağısında sarıdır. (a) 50 mL 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH ve 50 mL 0,1 M CH<sub>3</sub>COONa kullanılarak bir tampon hazırlanmıştır. Bu çözeltinin pH'sı 4,7 olup, indikatör mavi-mor renge dönüşür. (b) (a)'daki çözeltiye 40 mL 0,1 M HCl çözeltisinin ilavesinden sonra bile mavi-mor renk korunur. (c) pH'sı 4,7 olan 100 mL CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi. (d) c'deki çözeltiye 6 damla (yaklaşık 0,3 mL) 0,1 M HCl çözeltisinin katılmasından sonra, renk sarıya döner. Tampon etkisi olmadığından çözeltinin pH'sı HCl ilavesiyle hızla 3,0'den daha aşağıya düşer.



**Örnek 16.2**

Aşağıdaki çözeltilerden hangisi tampon sistemi olarak sınıflandırılabilir? (a)  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ , (b)  $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$ , (c)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$  ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  yani piridin'in  $K_b$  sabiti Çizelge 15.4'de verilmektedir). Yanıtınızı açıklayınız.

**İzlenecek Yol** Tampon sisteminin bileşenleri nelerdir? Çözeltilerde yer alan zayıf asit ve zayıf asidin tuzu nelerdir? Çözeltilerde yer alan zayıf baz ve zayıf bazın tuzu nelerdir? Kuvvetli asidin eşlenik bazı neden eklenen asidi nötrleştiremez?

**Çözüm** Bir tampon sistemi için ölçüt; bir zayıf asit ve onun tuzunun (zayıf eşlenik baz) veya bir zayıf baz ve onun tuzunun (zayıf eşlenik asit) olması gerekir.

- (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zayıf bir asittir ve onun eşlenik bazı  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zayıf bir bazdır (Çizelge 15.5'e bakınız). Bu nedenle bu bir tampon sistemidir.
- (b)  $\text{HClO}_4$  kuvvetli bir asit olduğundan, onun eşlenik bazı  $\text{ClO}_4^-$  aşırı derecede zayıf bir bazdır. Bunun anlamı, çözelti içinde  $\text{ClO}_4^-$  iyonunun ve  $\text{H}^+$  iyonunun  $\text{HClO}_4$  oluşturmak üzere bir araya gelemeyeceğidir. Bu nedenle, böyle bir sistem tampon sistemi olarak davranamaz.
- (c) Çizelge 15.4'de görüldüğü gibi,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  zayıf bir bazdır ve onun eşlenik asidi  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$  ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$  tuzunun kationu) zayıf bir asittir. Bu nedenle bu bir tampon sistemidir.

**Alıştırma** Aşağıdakilerden hangileri tampon sistemidir? (a)  $\text{KF}/\text{HF}$ , (b)  $\text{KBr}/\text{HBr}$ , (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ .

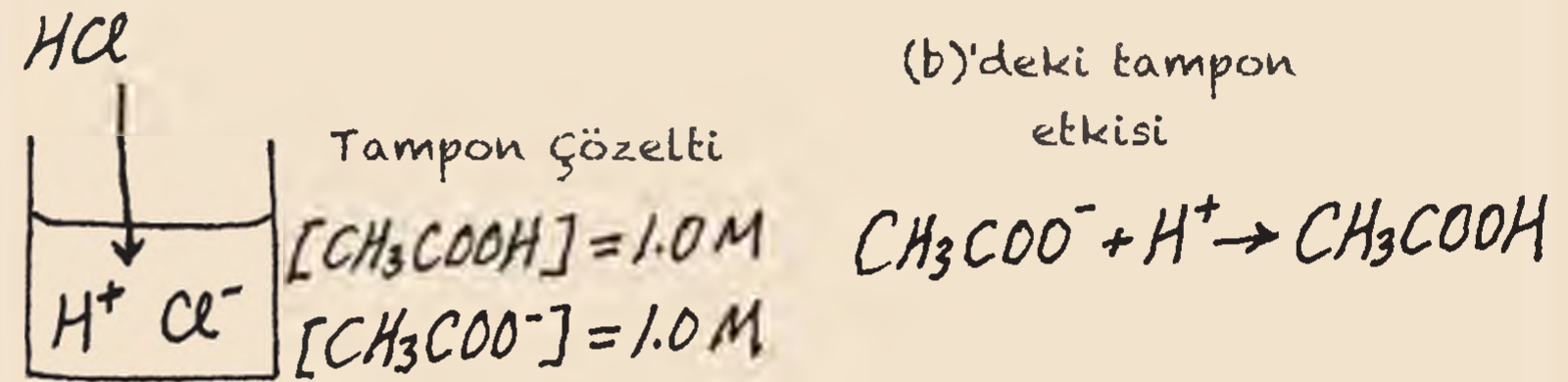
Benzer problemler: 16.9, 16.10.

Örnek 16.3'de, bir tampon çözeltinin pH üzerine etkisi gösterilmiştir.

**Örnek 16.3**

- (a) 1,0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 1,0 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  içeren bir tampon sistemin pH'sını hesaplayınız.
- (b) Bu tampon çözeltinin 1,0 L'sine 0,10 mol  $\text{HCl}$  gazının ilavesinden sonra tampon sisteminin pH'sı ne olur?  $\text{HCl}$  ilavesinden sonra çözelti hacminin değişmediğini düşününüz.

**İzlenecek Yol** (a) Ortak iyon etkisine benzer olduğundan,  $\text{HCl}$  eklenmeden önce tampon çözeltinin pH'sı Örnek 16.1'deki gibi hesaplanabilir.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  için  $K_a$  değeri  $1,8 \times 10^{-5}$  dir (Çizelge 15.3'e bakınız). (b) Değişimlerin gösterimini aşağıdaki gibi tasarlamak yararlı olacaktır:



**Çözüm** (a) Dengedeki türlerin derişimlerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{suda}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{suda})$		
Başlangıç (M):	1,0	0	1,0
Değişme (M):	-x	+x	+x
Denge (M):	1,0 - x	x	1,0 + x

(Devamı)

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1,0 + x)}{(1,0 - x)}$$

Şu kabülleri yapalım:  $1,0 + x = 1,0$  ve  $1,0 - x = 1,0$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1,0 + x)}{(1,0 - x)} \approx \frac{x(1,0)}{1,0}$$

Buna göre:

ve bu durumda,

$$x = [H^+] = 1,8 \times 10^{-5} M$$

$$pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

Asit ve eşlenik bazın derişimleri aynı ise, tamponun pH'sı asidin  $pK_a$ 'sına eşittir.

(b) Çözeltiliye HCl ilavesinde, ilk önce şu değişimler olur:

	$HCl(suda) \longrightarrow H^+(suda) + Cl^-(suda)$		
Başlangıç (mol):	0,10	0	0
Değişme (mol):	-0,10	+0,10	+0,10
Son (mol):	0	0,10	0,10

$Cl^-$  iyonu kuvvetli asidin eşlenik bazı olduğundan, izleyici iyondur ve çözeltide tepkimeye girmez.

$H^+$  iyonları kuvvetli bir asit olan HCl tarafından sağlanmış olup, tamponun eşlenik bazı olan  $CH_3COO^-$  ile tam olarak tepkimeye girer. Bu noktada molariteden ziyade mol kullanmak daha uygundur. Bunun sebebi, bazen madde ilavesiyle çözelti hacminin değişmesidir. Hacimdeki bir değişme molariteyi değiştirir, ancak mol sayılarını değiştirmeyecektir. Nötrleşme tepkimesi şu şekilde özetlenebilir.

	$CH_3COO^-(suda) + H^+(suda) \longrightarrow CH_3COOH(suda)$		
Başlangıç (mol):	1,0	0,10	1,0
Değişim (mol):	-0,10	-0,10	+0,10
Son (mol):	0,90	0	1,1

Asidin nötrleşmesinden sonra tamponun pH'sını hesaplayabilmek için, çözeltideki mol sayılarını 1 L'ye bölerek, derişimleri tekrar molariteye dönüştürmemiz gerekir.

	$CH_3COOH(suda) \rightleftharpoons H^+(suda) + CH_3COO^-(suda)$		
Başlangıç (M):	1,1	0	0,90
Değişme (M):	-x	+x	+x
Denge (M):	1,1 - x	x	0,90 + x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,90 + x)}{1,1 - x}$$

Şu kabülleri yapalım:  $0,90 + x = 0,90$  ve  $1,1 - x = 1,1$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0,90 + x)}{1,1 - x} \approx \frac{x(0,90)}{1,1}$$

Buna göre,

ifadesini elde ederiz. Bu durumda,  $pH = -\log(2,2 \times 10^{-5}) = 4,66$  olur.

(Devamı)



Berzer problem: 16.17.

**Kontrol** HCl ilavesi ile pH oldukça az miktarda azalmıştır. Bu durum bir tampon çözeltinin etkisi ile uyumludur.

**Alıştırma** 0,30 M  $\text{NH}_3$ /0,36 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tampon sistemi için pH hesaplamasını yapınız. Bu tampon çözeltinin 80,0 ml'si üzerine 20,0 mL 0,050 M NaOH ilave edersek pH ne olur?

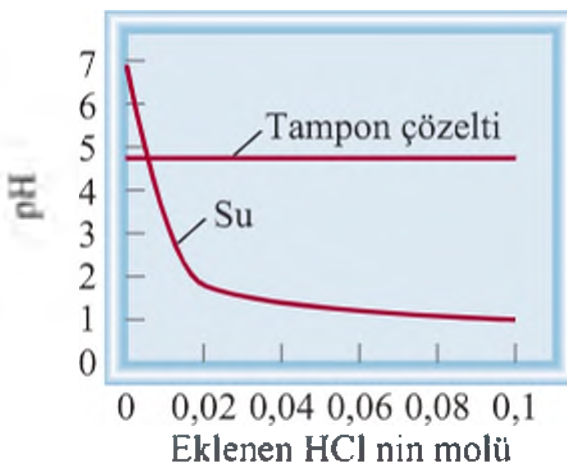
Örnek 16.3'de anlatılan tampon çözeltiye HCl ilave edildiğinde çözeltinin biraz daha asidik olduğunu ve pH'nın düştüğünü gördük. Bu örnekteki  $\text{H}^+$  iyonu derişimindeki değişiklikleri şu şekilde karşılaştırabiliriz:

$$\begin{aligned} \text{HCl ilavesinden önce: } [\text{H}^+] &= 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \\ \text{HCl ilavesinden sonra: } [\text{H}^+] &= 2,2 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$\text{H}^+$  iyonu derişimi aşağıdaki katsayı kadar artmıştır:

$$\frac{2,2 \times 10^{-5} \text{ M}}{1,8 \times 10^{-5} \text{ M}} = 1,2$$

$\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$  tamponunun asit ilavesine karşı olan bu etkinliğini anlamak için, saf suya aynı miktarda asit ilave ederek bir karşılaştırma yapalım. Bunun için 1 L suya 0,10 mol HCl ilave edelim ve  $\text{H}^+$  iyonu derişimindeki artışı bulalım.



**Şekil 16.2** Örnek 16.3'de açıklandığı gibi, saf suya ve bir asetat tampon çözeltisine 0,1 mol HCl ilavesiyle pH değişiminin karşılaştırılması.

$$\begin{aligned} \text{HCl ilavesinden önce: } [\text{H}^+] &= 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \\ \text{HCl ilavesinden sonra: } [\text{H}^+] &= 0,10 \text{ M} \end{aligned}$$

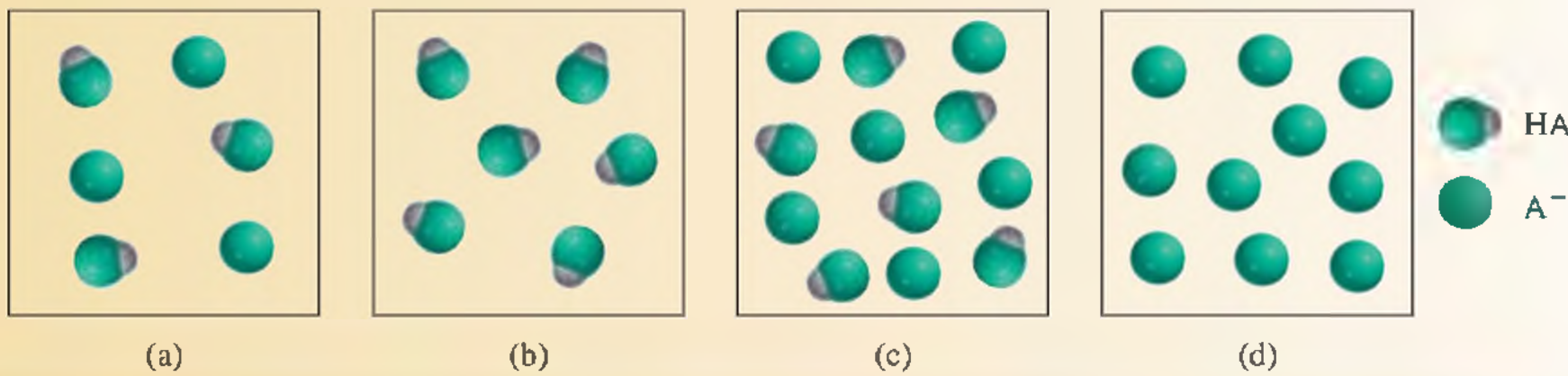
Saf suya HCl eklendiğinde  $\text{H}^+$  iyonu derişimi, aşağıda belirtildiği gibi, milyon kat artmıştır!

$$\frac{0,10 \text{ M}}{1,0 \times 10^{-7} \text{ M}} = 1,0 \times 10^6$$

Bu örnekten görüleceği üzere, bir tampon çözelti  $\text{H}^+$  iyonu derişimini yani pH'yı belirgin bir şekilde sabit tutabilmektedir (Şekil 16.2).

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki çizimler bir zayıf asidi (HA) ve/veya onun sodyum tuzunu (NaA) içeren çözeltileri temsil eder. Hangi çözeltiler tampon olarak davranır? Tampon kapasitesi en yüksek olan çözelti hangisidir?  $\text{Na}^+$  iyonları ve su molekülleri basitleştirmek için alınmamıştır.



### İstenilen pH'da Bir Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Belirli bir pH'da bir tampon çözelti hazırlamak istediğimizi düşünelim. Nasıl bir yol izleriz? Asit ve onun eşlenik bazının derişimlerinin yaklaşık eşit olduğu yani  $[asit] \approx [eşlenik\ baz]$  ise, o zaman eşitlik (16.4) deki  $\log$  terimi  $\approx$  sıfır olur:

$$\log \frac{[eşlenik\ baz]}{[asit]} \approx 0$$

ve buna göre,

$$pH \approx pK_a \text{ elde edilir.}$$

Bir tampon çözelti hazırlamak için geriye doğru bir çalışma yapmamız gerekir. Bunun için önce, hazırlanmak istenilen pH'ya yakın  $pK_a$ 'ya sahip bir zayıf asit seçeriz. Daha sonra eşitlik 16.4'ü kullanarak,  $[eşlenik\ baz]/[asit]$  oranını bulmak için, pH ve  $pK_a$  değerlerini yerine koyarız. Tampon çözelti hazırlanırken bu oran daha sonra molar büyüklüklere dönüştürülebilir. Örnek 16.4 bu yaklaşımı gösterir.

#### Örnek 16.4

pH'sı yaklaşık 7.40 olan bir "fosfat tamponu"nun nasıl hazırlanacağını açıklayınız.

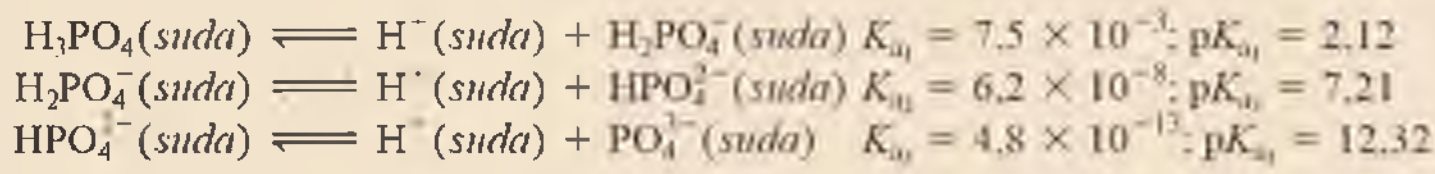
**İzlenecek Yol** Tamponun etkin bir şekilde çalışması için, asit bileşenlerinin derişimleri kabaca eşlenik baz bileşenleri ile eşit olmalıdır. Eşitlik (16.4)'e göre asidin  $pK_a$ 'sı hazırlanılması istenilen pH'ya yakın ise, yani  $pH \approx pK_a$  ise:

$$\log \frac{[eşlenik\ baz]}{[asit]} \approx 0$$

veya

$$\frac{[eşlenik\ baz]}{[asit]} \approx 1$$

**Çözüm** Fosforik asit üç protonlu zayıf bir asit olduğundan, aşağıdaki gibi üç tane iyonlaşma basamağı yazılabilir.  $K_a$  değerleri Çizelge 15.5'ten ve  $pK_a$  değerleri Eşitlik 16.3 uygulanarak elde edilebilir.



$H_2PO_4^-$  asidinin  $pK_a$ 'sı hazırlanılması istenilen tampon pH'sına en yakın olduğundan, üç tampon sisteminden en uygun olanı  $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$  dir. Buna göre, Henderson-Hasselbalch eşitliğinden şu ifadeyi yazabiliriz.

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[eşlenik\ baz]}{[asit]} \\ 7.40 &= 7.21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \\ \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} &= 0.19 \end{aligned}$$

(Devamı)



Eşitliğin her iki tarafının anti logaritması alınırsa,

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0.19} = 1,5$$

Bu durumda pH'sı 7.40 olan fosfat tamponu hazırlamanın bir yolu su içerisinde 1,5:1,0 oranında disodyum hidrojen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) ve sodyum dihidrojen fosfatı ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) çözmektir. Örneğin, 1.5 mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve 1.0 mol  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  yeterince suda çözülür ve 1L'ye su ile tamamlanır.

**Benzer problemler:** 16.19, 16.20.

**Alıştırma** pH'sı 10.10 olan bir litre “karbonat tamponunu” nasıl hazırlarsınız? Bunun için size sağlanan karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) ve sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) türlerinden uygun olanını kullanabilirsiniz.  $K_a$  değerleri için Çizelge 15.5'e bakınız.

Sayfa 734'deki “Kimya İşbaşında” adlı okuma parçası, insan vücudundaki tampon sisteminin önemini göstermektedir.

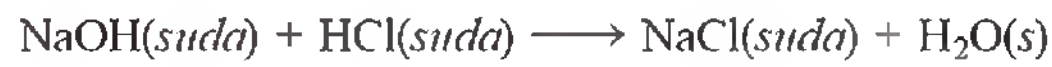
## 16.4 Asit-Baz Titrasyonları

**Animasyon**  
Asit-Baz Titrasyonları

Tampon çözeltilerini gördükten sonra, bu kısımda asit-baz titrasyonlarının nicel uygulamalarını daha ayrıntılı olarak göreceğiz (Kesim 4.6'ya bakınız). Burada üç çeşit titrasyon tepkimesini ele alacağız. (1) kuvvetli asit ve kuvvetli baz içeren titrasyonlar, (2) zayıf asit ve kuvvetli baz içeren titrasyonlar, (3) kuvvetli asit ve zayıf baz içeren titrasyonlar. Bir zayıf asit ve bir zayıf baz içeren titrasyonlar, oluşan tuzun hem anyonunun hem de katyonunun hidroliz olması nedeniyle karmaşık olup bu kesimde ele alınmayacaktır. Şekil 16.3, bir titrasyon boyunca pH'daki değişimin izlenmesini göstermektedir.

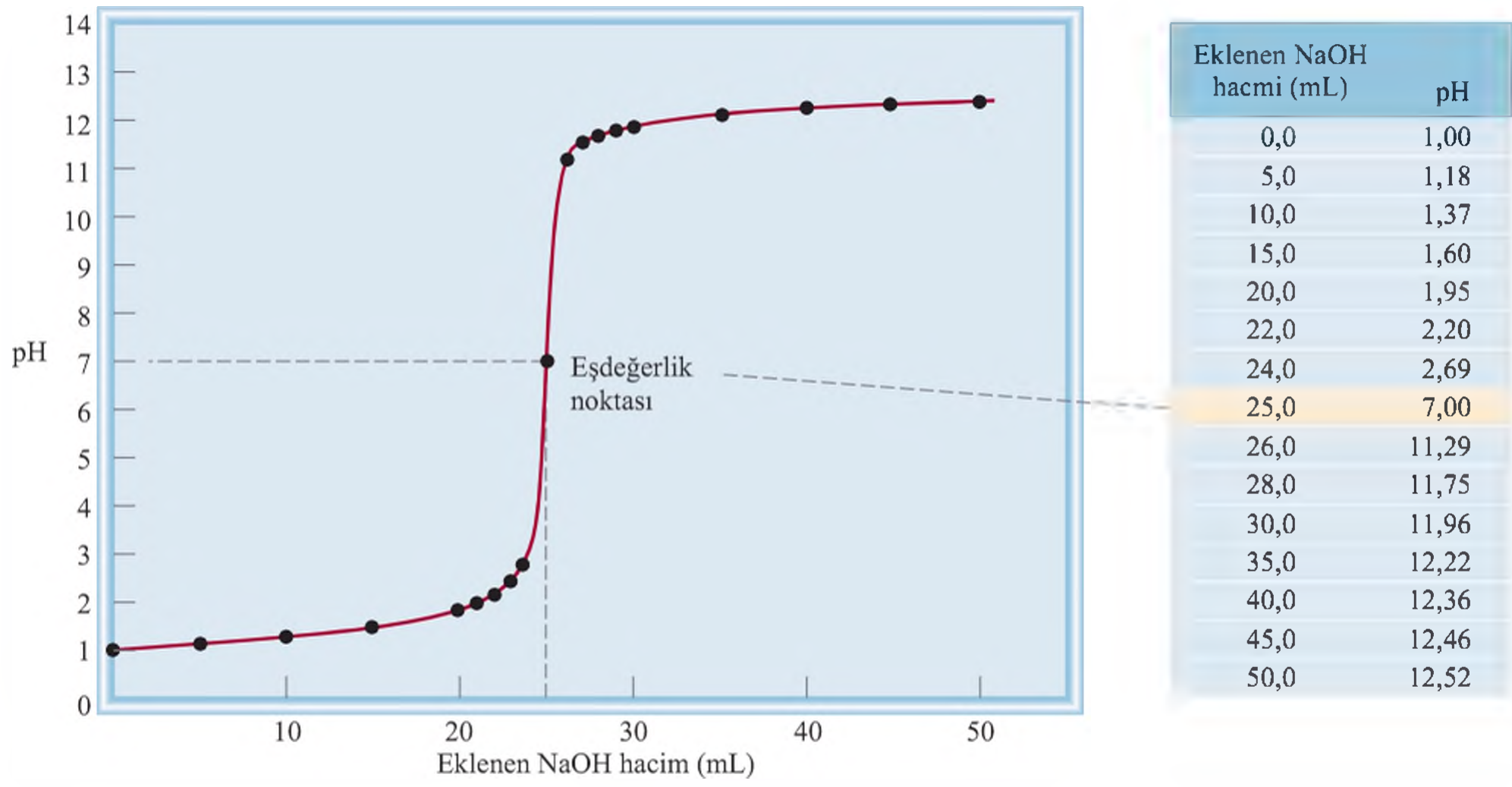
### Kuvvetli Asit-Kuvvetli Baz Titrasyonları

Bir kuvvetli asit (örneğin  $\text{HCl}$ ) ve bir kuvvetli baz (örneğin  $\text{NaOH}$ ), arasındaki tepkimeyi şu şekilde gösterebiliriz.



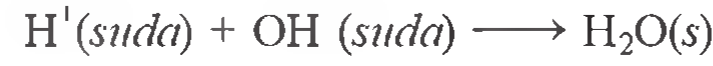
**Şekil 16.3** Asit-baz titrasyonunu izlemek için pH metre kullanılır.





**Şekil 16.4** Bir kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonunun pH profili. Erledeki 25,0 mL 0,100 M HCl çözeltisine büretten 0,100 M NaOH eklenmektedir (Şekil 4.21'e bakınız). Bu eğri aynı zamanda titrasyon eğrisi olarak bilinir.

veya net iyonik eşitlik şöyle yazılır:



Şimdi 25,0 mL 0,100 M HCl içeren bir erlene, bir büretten kontrollü olarak 0,100 M NaOH çözeltisinin eklendiğini düşünelim. Kolaylık sağlama açısından, hacim ve derişim için üç anlamlı rakam. pH için iki anlamlı rakam kullanacağız. Şekil 16.4 titrasyonun. titrasyon eğrisi olarak bilinen pH profilini göstermektedir. NaOH ilavesinden önce asidin pH değeri  $-\log(0,100)$  yani 1,00'dir. NaOH eklendiğinde, ilk önce-leri çözeltinin pH'sı yavaş yavaş artar. Eşdeğerlik noktası yakınında pH keskin bir şekilde artmaya devam eder. Eşdeğerlik noktasında yani eşdeğer miktarlarda asit ve baz tepkimeye girdiğinde grafikteki eğri hemen hemen dik bir şekilde yükselir. Bir kuvvetli asit – kuvvetli baz titrasyonunda, hem hidrojen iyonu derişimi hem de hidroksit iyonu derişimi eşdeğerlik noktasında çok küçüktür (yaklaşık  $1 \times 10^{-7} M$ ). Bu nedenle, bu bölgede bir damla bazın eklenmesi,  $[\text{OH}^-]$  değerinin ve çözelti pH'sının büyük ölçüde artmasına neden olur. Eşdeğerlik noktasından sonra, NaOH ilavesiyle pH değeri yine yavaşça artar.

Çözeltinin pH'sını titrasyonun her bir aşamasında hesaplamak mümkündür. Burada örnek olarak üç hesaplama yapacağız:

1. 25,0 mL 0,100 M HCl üzerine 10,0 mL 0,100 M NaOH ilavesinden sonra. Çözeltinin toplam hacmi 35,0 mL olur. 10,0 mL'lik çözeltide NaOH'in mol sayısı:

$$10,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Başlangıçtaki 25,0 mL çözeltide mevcut bulunan HCl in mol sayısı:

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

NaOH'in mol sayısını hesaplamının en hızlı yolu,

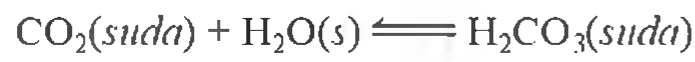
$$10,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



## Kan pH'sının Korunması

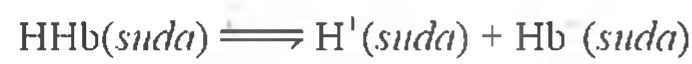
**K**armaşık yapılu tüm hayvanlar, yaşam süreçlerini devam ettirebilmek için yakıt ve oksijen taşıma ve atıkların uzaklaştırılması için bir dolaşım sistemine ihtiyaç duyarlar. İnsan vücudunda bu hayati alış veriş, kan olarak bilinen ve yetişkin birinde ortalama olarak 5 L bulunan çok yönlü bir akışkan tarafından gerçekleştirilir. Dokulardaki kan dolaşımı, hücreleri canlı tutmak için oksijen ve besin taşır, karbon dioksit ve diğer atık maddeleri ise dışarı atar. Çeşitli tampon sistemleri kullanılarak oksijenin alındığı ve karbon dioksitin ise dışarıya salındığı son derece etkili bir yöntem vardır.

Kan çok karmaşık bir sistemdir, ancak bizim buradaki amacımız için sadece iki özel bileşenine bakmamız yeterlidir: Kan plazması ve kırmızı kan hücreleri(eritrositler). Kan plazması proteinleri, metal iyonlarını ve inorganik fosfatlar dahil pek çok bileşiği içerir. Eritrositler, hemoglobin moleküllerinin yanı sıra karbonik asidin oluşumu ve parçalanmasını katalizleyen karbonik anhidraz enzimini içerir:

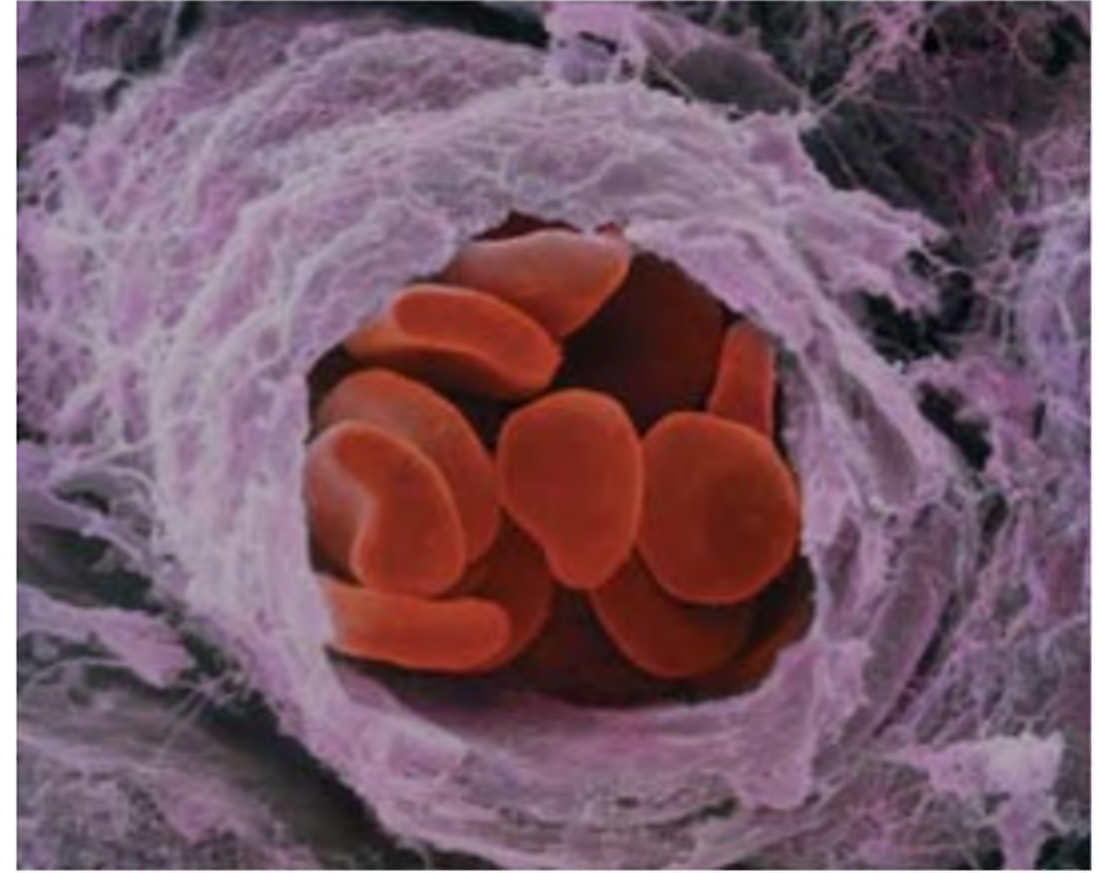
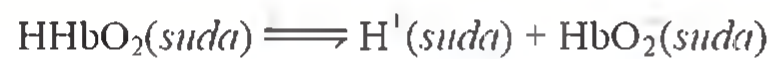


Eritrosit içindeki maddeler, sadece belli moleküllerin difüzyonuna izin veren bir hücre zarı yardımıyla hücre dışındaki sıvılardan (kan plazması) korunur.

Kan plazmasının pH'sı, çeşitli tampon sistemleri tarafından pH 7.40 civarında sabit tutulur ve bu tamponların en önemlisi  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  sistemidir. Örneğin pH'sı 7.25 olan eritrositte tampon sistemleri esasen  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  ve hemoglobindir. Hemoglobin molekülü, iyonlaşabilen protonlar içeren karmaşık bir protein molekülüdür (mol kütlesi 65000 g). Çok basit bir yaklaşımla hemoglobin molekülünü HHb formunda tek protonlu bir asit gibi düşünebiliriz:

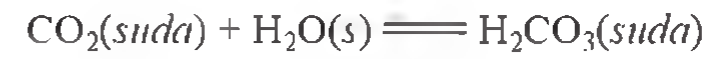


Burada HHb hemoglobin molekülünü ve  $\text{Hb}^-$  ise  $\text{HHb}^-$  nin eşlenik bazını gösterir. Hemoglobine oksijenin bağlanmasıyla oluşan oksihemoglobin ( $\text{HHbO}_2$ ), HHb'den daha kuvvetli bir asittir:

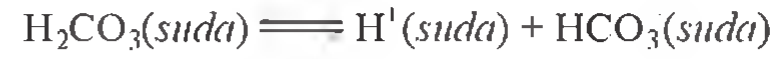


Bir damarın küçük bir dalındaki kırmızı kan hücrelerinin elektron mikroskop görüntüsü

Sayfa 735'deki şekilde görüldüğü gibi, metabolitik olaylar tarafından oluşturulan karbon dioksit, eritrosit içine yayılır ve orada karbonik anhidraz tarafından hızla  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 'e dönüştürülür:



Karbonik asidin iyonlaşması aşağıdaki gibi olup iki önemli sonuç doğurur.

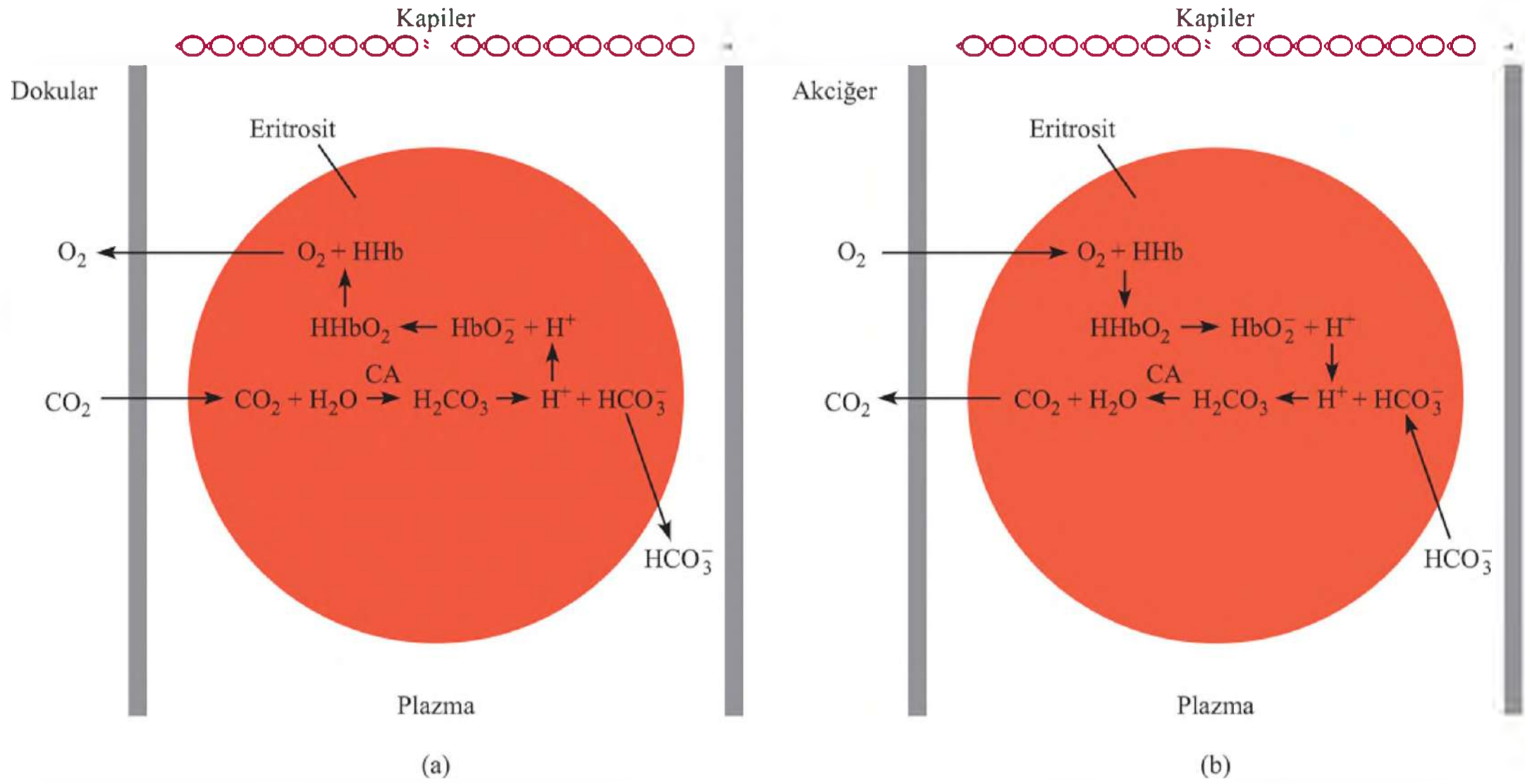


Birincisi, bikarbonat iyonları eritrositin dışına yayılır ve kan plazması tarafından akciğere taşınır. Bu karbondioksitin uzaklaştırılması için temel mekanizmadır. İkincisi,  $\text{H}^+$  iyonları aşağıdaki dengeyi iyonlaşmamış oksihemoglobin molekülüne doğru kaydırır:



$\text{HHbO}_2$  molekülü eşlenik bazı olan  $\text{HbO}_2^-$  iyonundan daha kolay oksijen saldırdığı için, asit oluşumu aşağıdaki tepkimeyi soldan sağa doğru kaydırır:





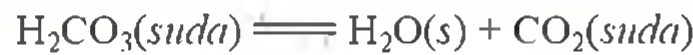
Kan tarafınan oksijen-karbon dioksit taşınması ve salınması. (a)  $\text{CO}_2$ 'in kısmi basıncı metabolize dokularda plazmadakinden daha yüksektir. Bu nedenle, kılcal damarlara ve sonra eritrositlere yayılır. Orada karbonik anhidraz enzimi (CA) tarafından karbonik aside dönüştürülür. Daha sonra, karbonik asit tarafından sağlanan protonlar HHb ve  $\text{O}_2$  ye ayrışabilen  $\text{HHbO}_2$ 'yi oluşturmak üzere  $\text{HbO}_2^-$  anyonlarına bağlanırlar.  $\text{O}_2$  kısmi basıncı eritrositlerde dokulardakinden daha yüksek olduğu için oksijen molekülleri eritrositlerin dışına ve sonra dokulara yayılırlar. Bikarbonat iyonları da eritrositlerin dışına yayılır ve plazma tarafından akciğerlere taşınırlar. (b) Akciğerlerdeki olaylar tam olarak tersidir. Oksijen molekülleri daha yüksek kısmi basınca sahip akciğerlerden eritrositlere yayılır. Orada  $\text{HHbO}_2$ 'yi oluşturmak üzere HHb ile birleşirler.  $\text{HHbO}_2$  tarafından sağlanan protonlar karbonik asit oluşturmak için plazmadan eritrositlere yayılan bikarbonat iyonlarıyla birleşir. Karbonik anhidraz varlığında karbonik asit  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}_2$ 'ye dönüştürülür. Daha sonra  $\text{CO}_2$  eritrositlerin dışına ve akciğerlere yayılır ve oradan atılır.

$\text{O}_2$  molekülleri eritrositlerin dışına yayılır ve metabolizma dışına taşınmak için diğer hücreler tarafından tutulur.

Kirli kan akciğerlere döndüğü zaman yukarıdaki olaylar tersine döner. Bu durumda, bikarbonat iyonları eritrositlere yayılır ve orada karbonik asit oluşturmak üzere hemoglobinle tepkimeye girerler:



Asidin çoğu daha sonra karbonik anhidraz tarafından  $\text{CO}_2$ 'e dönüştürülür:



Karbon dioksit akciğerlere yayılır ve sonunda atılır. Hb iyonlarının oluşumu (soldaki sütunda gösterildiği gibi HHb ve  $\text{HCO}_3^-$  arasındaki tepkimeyle) akciğerdeki oksijenin tutulmasını da destekler:



Çünkü,  $\text{Hb}^-$  nin oksijene karşı ilgisi HHb'den daha büyüktür.

Temiz kan vücut dokularına geri döndüğünde tüm döngü tekrarlanır.



1 mol NaOH = 1 mol HCl olduğunu unutmayın.

Bu durumda, kısmi nötrleşmeden sonra ortamda kalan HCl'nin miktarı  $(2,50 \times 10^{-3}) - (1,00 \times 10^{-3}) = 1,50 \times 10^{-3}$  mol'dür. Daha sonra, 35,0 mL çözeltideki  $H^+$  iyonu derişimi şöyle bulunur.

$$\frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}}{35,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0429 \text{ mol HCl/L} \\ = 0,0429 \text{ M HCl}$$

Buna göre,  $[H^+] = 0,0429 \text{ M}$  ve çözeltinin pH'sı

$$\text{pH} = -\log 0,0429 = 1,37$$

2. 25,0 mL 0,100 M HCl üzerine 25,0 mL 0,100 M NaOH ilavesinden sonra. Bu aşamada, nötrleşme tepkimesi tamamlandığı için ve oluşan tuz (NaCl) hidrolize uğramadığı için, hesaplama daha basittir. Eşdeğerlik noktasında  $[H^+] = [OH^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$  ve çözeltinin pH'sı 7,00'dir.
3. 25,0 mL 0,100 M HCl üzerine 35,0 mL 0,100 M NaOH ilavesinden sonra. Bu aşamada çözeltinin toplam hacmi 60,0 mL'dir. Eklenen NaOH'in mol sayısı ise:

$Na^+$  ve  $Cl^-$  iyonunun herikside hidroliz olmaz.

$$35,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Başlangıçtaki 25,0 mL çözeltide HCl'in mol sayısı  $2,50 \times 10^{-3}$  mol olup HCl'in nötrleşmesi tamamlandıktan sonra, artan NaOH'in mol sayısı  $(3,50 \times 10^{-3}) - (2,50 \times 10^{-3}) = 1,00 \times 10^{-3}$  mol'dür. 60,0 mL çözeltideki NaOH'in mol sayısı ise;

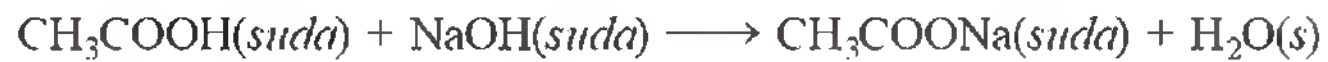
$$\frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{60,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0167 \text{ mol NaOH/L} \\ = 0,0167 \text{ M NaOH}$$

Buna göre,  $[OH^-] = 0,0167 \text{ M}$  ve çözelti için  $\text{pOH} = -\log 0,0167 = 1,78$ 'dir. Bu durumda pH:

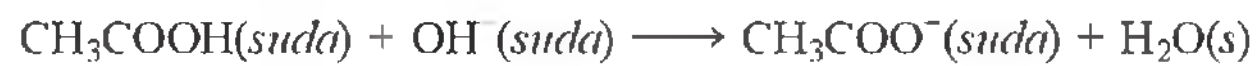
$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} \\ = 14,00 - 1,78 \\ = 12,22$$

### Zayıf Asit-Kuvvetli Baz Titrasyonları

Bir zayıf asit olan asetik asit ve bir kuvvetli baz olan sodyum hidroksit arasındaki nötrleşme tepkimesini düşünelim.

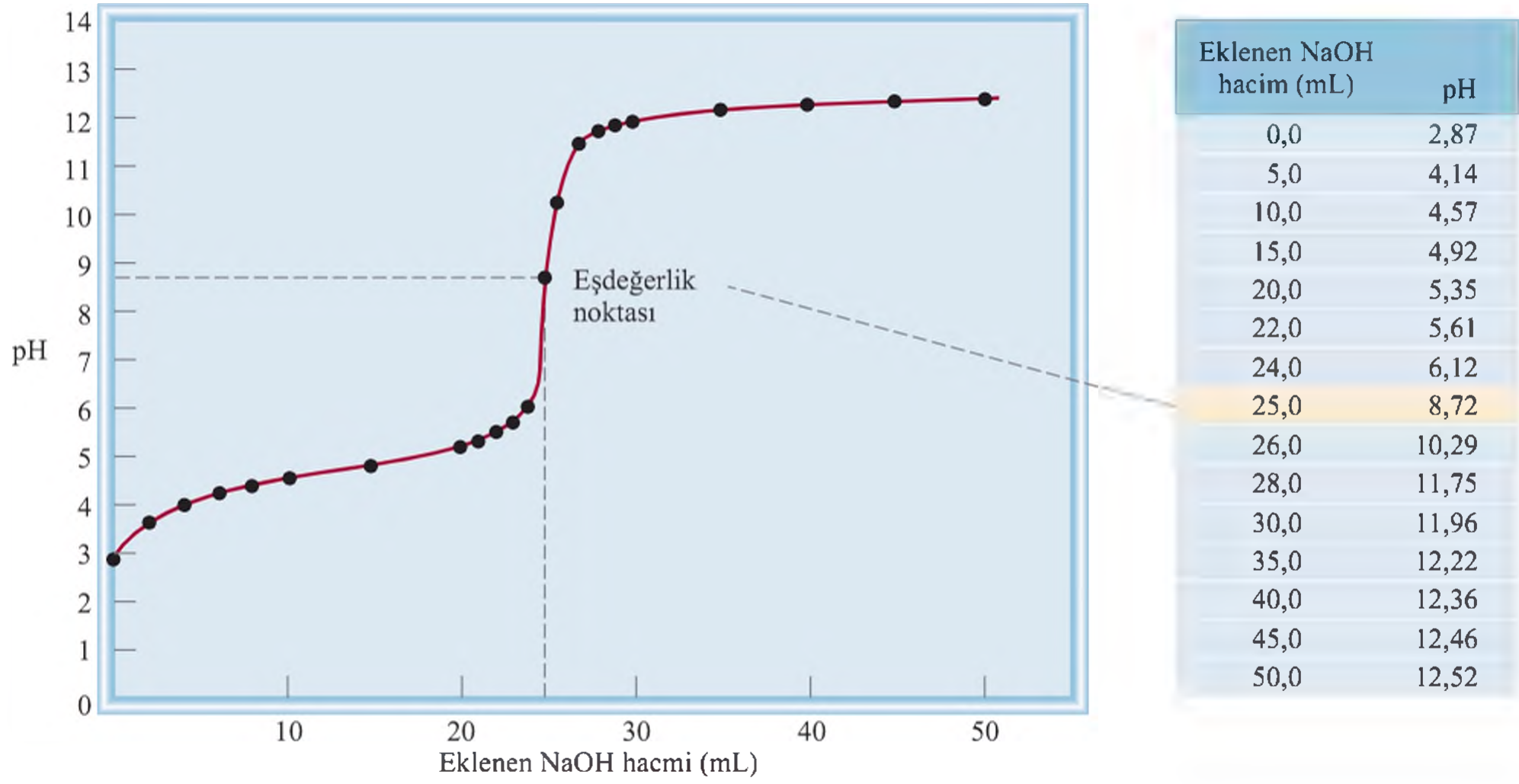


Bu denklem şöyle basitleştirilebilir:



oluşan asetat anyonu aşağıdaki gibi hidrolize uğrar.





**Şekil 16.5** Bir zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonunun pH profili. Erlen kaptaki 25,0 mL 0,100 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisine büretten kontrollü olarak 0,100 M NaOH çözeltisi eklenmektedir. Oluşan tuzun hidrolizinden dolayı dönüm noktasındaki pH 7'den büyüktür.

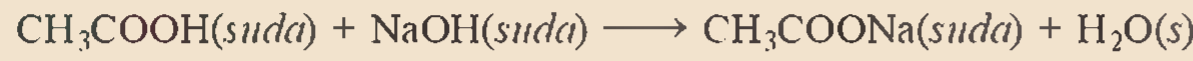
Bu nedenle, eşdeğerlik noktasında, ortamda sodyum asetat bulunduğundan, asetat-tan oluşan  $\text{OH}^-$  iyonundan dolayı pH 7'den daha büyük olacaktır (Şekil 16.5). Bu durumun sodyum asetatın ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) hidrolizine benzer olduğu hatırlanmalıdır (s. 699'a bakınız).

Aşağıdaki Örnek 16.5, bir zayıf asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu ile ilgilidir.

### Örnek 16.5

25,0 mL 0,100 M asetik asit çözeltisinin aşağıdaki miktarlarda sodyum hidroksitle ile titrasyonunda pH'ları hesaplayınız. (a) 10,0 mL 0,100 M NaOH, (b) 25,0 mL 0,100 M NaOH. (c) 35,0 mL 0,100 M NaOH.

**İzlenecek Yol**  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ile NaOH arasındaki tepkime şöyledir:



Stokiyometrinin 1 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  = 1 mol NaOH olduğunu görmekteyiz. Bu stokiyometriden, titrasyonun her aşamasında asit ile tepkimeye giren bazın, artan asit ya da bazın mol sayısını ve pH'yı hesaplayabiliriz. Eşdeğerlik noktasında, nötrleşme tamamlanmış olup çözeltinin pH'sı oluşan tuzun, ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), hidrolizine bağlıdır.

**Çözüm** (a) 10,0 mL içerisindeki NaOH'in mol sayısı

$$10,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH çözl.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

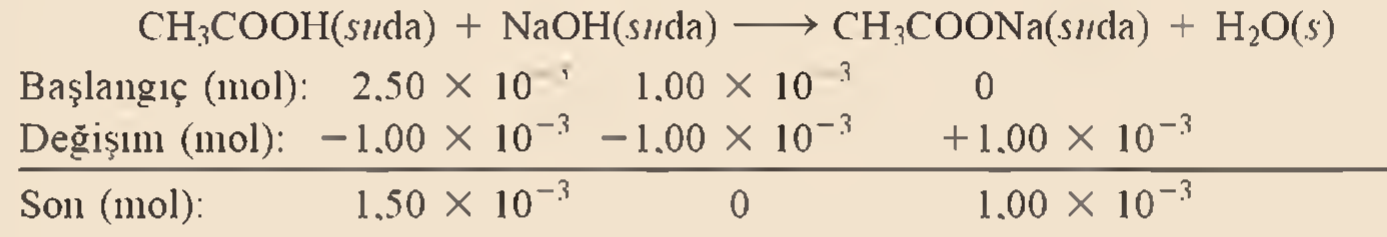
25,0 mL çözeltide başlangıçta mevcut olan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mol sayısı

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ L CH}_3\text{COOH çözl.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Devamı)



İki çözelti karıştırıldığında toplam hacim arttığından, işlemi kolaylaştırmak için mol sayılarını kullanıyoruz. Çünkü, hacim arttığı zaman molarite değişecek, fakat mol sayıları aynı kalacaktır. Mol sayılarındaki değişimler şöylece özetlenebilir.



Bu aşamada  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  dan ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  tuzundan gelen) oluşan bir tampon çözelti meydana gelir. Çözeltinin pH'sını hesaplamak için aşağıdaki ifadeleri yazarız:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= \frac{(1,50 \times 10^{-3})(1,8 \times 10^{-5})}{1,00 \times 10^{-3}} = 2,7 \times 10^{-5} M$$

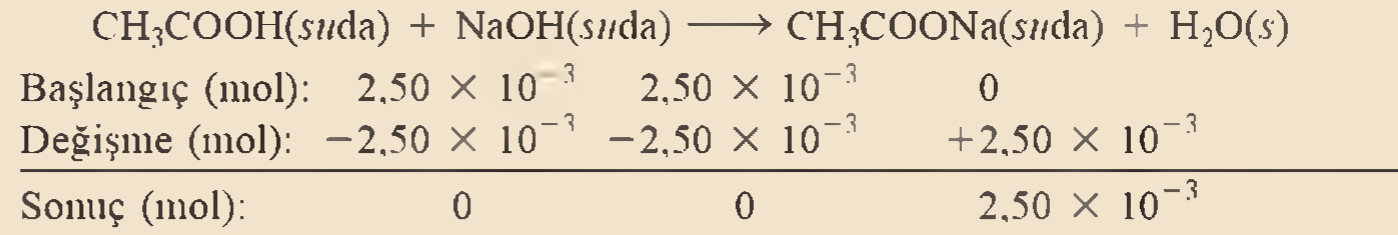
ve

$$\text{pH} = -\log(2,7 \times 10^{-5}) = 4,57$$

- (b) Bu miktarlar (yani, 25,0 mL 0,100 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ile tepkimeye giren 25,0 mL 0,100 M NaOH) eşdeğerlik noktasına karşılık gelmektedir. 25,0 mL çözeltideki NaOH'in mol sayısı şöyledir:

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH çöz.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Mol sayılarındaki değişmeyi şöylece özetleyebiliriz.



Eşdeğerlik noktasında hem asidin hem de bazın derişimleri sıfırdır. Toplam hacim (25,0 + 25,0) mL yani 50 mL olup bu durumda  $\text{CH}_3\text{COONa}$  tuzunun derişimi:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$= 0,0500 \text{ mol/L} = 0,0500 M$$

Bir sonraki adım,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ın hidroliziyle neticelenen çözeltinin pH'sını hesaplamaktır. Örnek 15.13'de açıklanan işlem takip edilir ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  için Çizelge 15.3'deki baz iyonlaşma sabiti ( $K_b$ ) değerine bakılırsa, eşitlik şöyle yazılabilir:

$$K_b = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0,0500 - x}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5,3 \times 10^{-6} M, \text{pH} = 8,72$$

- (c) 35,0 mL NaOH ilavesinden sonra, çözelti eşdeğerlik noktasını geçmiştir. Eklenen NaOH'in mol sayısı:

$$35,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Devamı)

$\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (35 mL), için çözelti hacmi aynı (35 mL) olduğu için mol sayıları oranı molar derişimleri oranına eşittir.

Tepkimeden sonra mol sayılarındaki değişmeyi şöylece özetleyebiliriz:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(suda)$	$+$	$\text{NaOH}(suda)$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COONa}(suda)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(s)$
Başlangıç (mol):	$2,50 \times 10^{-3}$		$3,50 \times 10^{-3}$		0		
Değişme (mol):	$-2,50 \times 10^{-3}$		$-2,50 \times 10^{-3}$		$+2,50 \times 10^{-3}$		
Sonuç (mol):	0		$1,00 \times 10^{-3}$		$2,50 \times 10^{-3}$		

Bu aşamada, çözeltinin bazik olmasına neden olan iki tür vardır: artan  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$ 'dan) ve oluşan  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ 'dan). Ancak,  $\text{OH}^-$  bazı  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  dan çok daha kuvvetli bir baz olduğundan,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ın hidrolizini ihmal edebiliriz ve çözeltinin pH'sını sadece artan  $\text{NaOH}$ 'den gelen  $\text{OH}^-$  derişimini kullanarak hesaplayabiliriz. Çözeltilerin toplam hacmi ( $25,0 + 35,0$ ) mL, yani 60,0 mL dir ve buradan  $\text{OH}^-$  derişimini şöyle hesaplayabiliriz.

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\
 &= 0,0167 \text{ mol/L} = 0,0167 \text{ M} \\
 \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,0167 = 1,78 \\
 \text{pH} &= 14,00 - 1,78 = 12,22
 \end{aligned}$$

Berzer problem: 16.35.

**Alıştırma** 100 mL 0,10 M nitöz asitin ( $\text{HNO}_2$ ) tamamı 0,10 M  $\text{NaOH}$  çözeltisiyle titre ediliyor. Buna göre, (a) başlangıç çözeltisinin pH'sını, (b) 80 mL baz eklendiği noktadaki pH'yı, (c) dönüm noktasındaki pH'yı, (d) 105 mL baz eklendiği noktadaki pH'yı hesaplayınız.

### Kuvvetli Asit- Zayıf Baz Titrasyonları

Kuvvetli bir asit olan  $\text{HCl}$  ile zayıf bir baz olan  $\text{NH}_3$ 'ün titrasyonunu düşünelim.



veya basitçe yazarsak,



Eşdeğerlik noktasında pH,  $\text{NH}_4^+$  iyonunun hidrolizinden dolayı, 7'den küçüktür.



veya daha basit bir ifadeyle:



Bu titrasyonda, sulu amonyak çözeltisinin uçuculuğu nedeniyle, amonyak çözeltisi üzerine bir büretten hidroklorik asidin eklenmesi ile titrasyonun gerçekleştirilmesi daha uygundur. Şekil 16.6 bu deneyin titrasyon eğrisini göstermektedir.

### Örnek 16.6

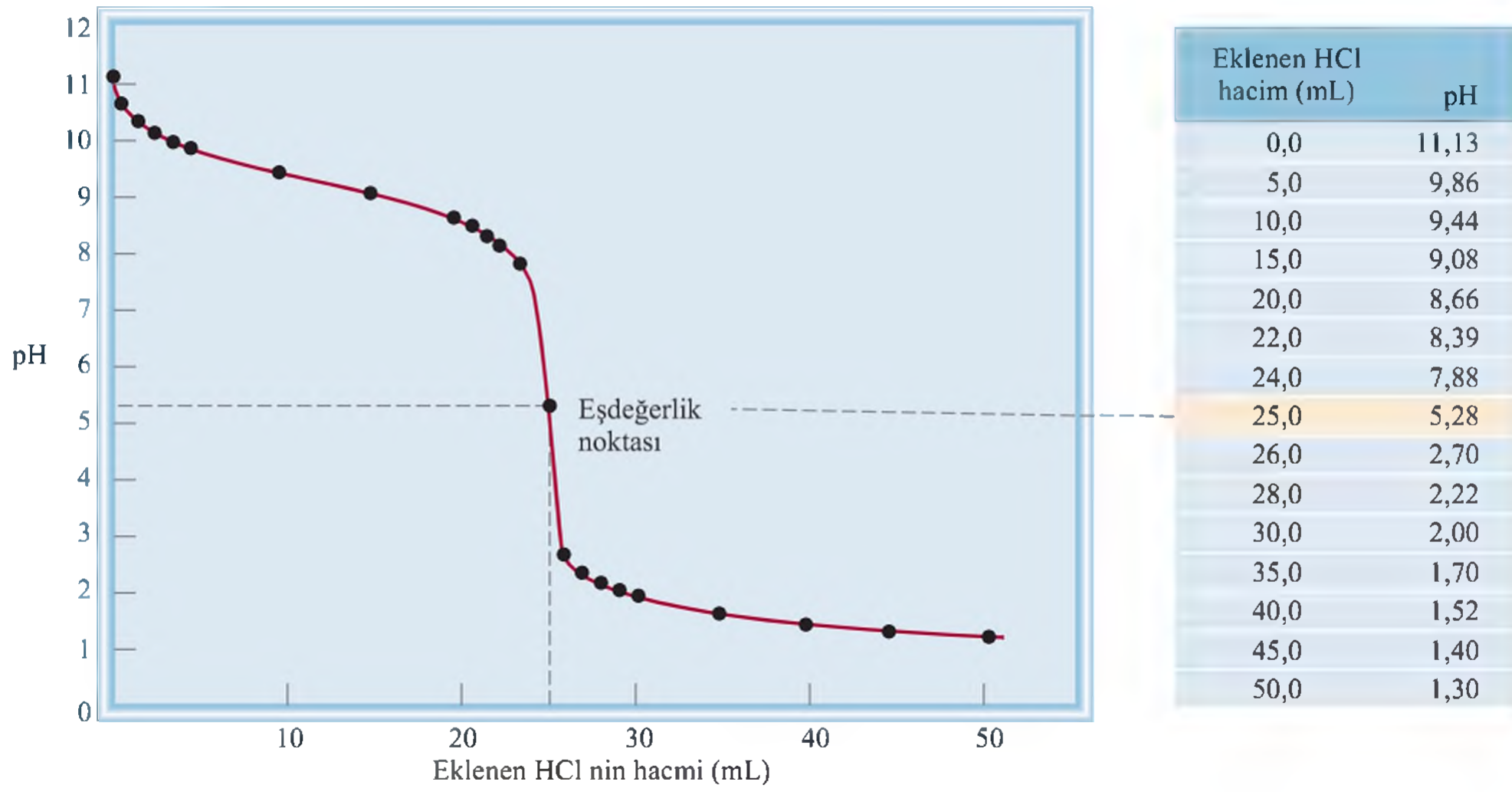
25,0 mL 0,100 M  $\text{NH}_3$  çözeltisi 0,100 M  $\text{HCl}$  çözeltisiyle titre edildiği zaman, eşdeğerlik noktasındaki pH'yı hesaplayınız.

**İzlenecek Yol**  $\text{NH}_3$  ve  $\text{HCl}$  arasındaki tepkime şöyledir:



(Devamı)





**Şekil 16.6** Kuvvetli bir asit ile zayıf bir bazın titrasyonunun eklenen titrant hacmine karşı pH profili. Bir buretteki 0,100 M HCl çözeltisi kontrollü olarak erlendeki 25,0 mL 0,100 M  $\text{NH}_3$  çözeltisine ilave edilmektedir. Tuz hidroliz olduğu için dönüm noktasında pH 7'den küçüktür.

Stokiyometrinin 1 mol  $\text{NH}_3 = 1$  mol HCl olduğunu görmekteyiz. Eşdeğerlik noktasında, çözeltideki en önemli türler  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tuzu ( $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarına ayrılmış şekilde) ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Önce oluşan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  derişimini belirleriz. Sonra,  $\text{NH}_4^+$  iyonu hidroliziyle oluşan pH'yı hesaplarız.  $\text{Cl}^-$  iyonu kuvvetli bir asit olan HCl'nin eşlenik bazı olduğu için su ile tepkimeye girmez. Suyun iyonlaşmasını da her zamanki gibi ihmal ederiz.

**Çözüm** 25,0 mL 0,100 M çözeltideki  $\text{NH}_3$  mol sayısı:

$$25,0 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ L NH}_3} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Eşdeğerlik noktasındaki ilave edilen HCl mol sayısı  $\text{NH}_3$  mol sayısına eşittir. Mol sayılarındaki değişimler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

	$\text{NH}_3(\text{suda})$	$+$	$\text{HCl}(\text{suda})$	$\longrightarrow$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{suda})$
Başlangıç (mol):	$2,50 \times 10^{-3}$		$2,50 \times 10^{-3}$		0
Değişim (mol):	$-2,50 \times 10^{-3}$		$-2,50 \times 10^{-3}$		$+2,50 \times 10^{-3}$
Sonuç (mol):	0		0		$2,50 \times 10^{-3}$

Eşdeğerlik noktasında, asit ve bazın her ikisinin derişimleri sıfırdır. Toplam hacim (25 mL + 25 mL) veya 50 mL'dir. O halde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tuzunun derişimi:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0500 \text{ mol/L} = 0,0500 \text{ M}$$

Eşdeğerlik noktasında çözeltinin pH'sı  $\text{NH}_4^+$  iyonunun hidrolizi yardımıyla belirlenir. Bunun için s.699'daki yolu takip ederiz.

(Devamı)

*Adım 1:*  $\text{NH}_4^+$  kationunun hidrolizini yazalım.  $\text{NH}_3$  ve  $\text{H}^+$  iyonlarının denge derişimlerini(mol/L),  $x$  olarak alalım:

	$\text{NH}_4^+(\text{suda})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3(\text{suda}) + \text{H}^+(\text{suda})$
Başlangıç ( $M$ ):	0,0500		0,000    0,000
Değişim ( $M$ ):	$-x$		$+x$ $+x$
Denge ( $M$ ):	$(0,0500 - x)$		$x$ $x$

*Adım 2:* Çizelge 15.4'den  $\text{NH}_4^+$  için  $K_a$  değerini alınız:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,0500 - x}$$

Şu yaklaşımı uygularsak:  $0,0500 - x \approx 0,0500$ , aşağıdaki sonucu elde ederiz.

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,0500 - x} \approx \frac{x^2}{0,0500}$$

$$x = 5,3 \times 10^{-6} M$$

Böylece, pH

$$\text{pH} = -\log(5,3 \times 10^{-6})$$

$$= 5,28$$

olarak bulunur.

**Kontrol** Çözelti pH'sının asidik olduğuna dikkat ediniz. Bu durum amonyum iyonunun hidrolizinden beklediğimiz bir sonuçtur.

**Ahıştırma** 50 mL 0,10 M metilaminin (Çizelge 15.4'e bak) 0,20 M HCl çözeltisiyle titrasyonunda eşdeğerlik noktasındaki pH'yı hesaplayınız.

Yaklaşımın geçerliliğini daima kontrol ediniz.

Benzer problem: 16.33.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki titrasyonların hangisinde veya hangilerinde eşdeğerlik noktasında pH nötr olmayacaktır? (a)  $\text{HNO}_2$  ile NaOH, (b)  $\text{HClO}_4$  ile KOH. (c)  $\text{HCOOH}$  ile KOH. (d)  $\text{HNO}_3$  ile  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

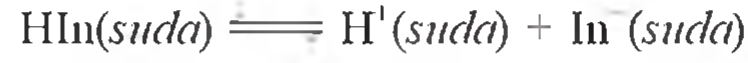
## 16.5 Asit-Baz İndikatörleri

Daha önce gördüğümüz gibi eşdeğerlik noktası, başlangıçta çözelti ortamında bulunan  $\text{H}^+$  iyonunun mol sayısı kadar  $\text{OH}^-$  iyonu ilave edildiği noktadır. Bu durumda titrasyonun eşdeğerlik noktasını belirlemek için erlendeki asit üzerine büretten ilave edilen bazın hacminin ne olduğunu tam olarak bilmemiz gerekir. Bunu gerçekleştirmenin bir yolu titrasyonun başlangıcında asit çözeltisine birkaç damla asit-baz indikatörü damlatmaktır. Bölüm 4'den hatırlayacağınız gibi indikatörlerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış biçimleri belirgin olarak farklı renklere sahiptir. Bu iki türden hangisinin baskın olduğu, indikatörün çözündüğü çözeltinin pH'sına bağlıdır. Titrasyonun **dönüm noktası** indikatör renk değiştirdiğinde meydana gelir. Ancak, tüm indikatörler aynı pH'da renk değiştirmezler. Bu yüzden belirli bir titrasyon için indikatör seçimi, titrasyonda kullanılan asit ve bazın doğasına yani kuvvetli veya zayıf olmalarına bağlıdır. Sayfa 742'de gösterildiği gibi, titrasyon için seçilen uygun bir indikatörle, eşdeğerlik noktasını bu indikatörün renk dönüm noktasından belirleyebiliriz.

Dönüm noktası indikatör renginin değiştiği noktadır. Eşdeğerlik noktası ise nötralizasyonun tam olarak gerçekleştiği yerdir. Eşdeğerlik noktasını deneysel olarak bulmak için, indikatörün renk değiştirdiği dönüm noktasını kullanınız.



Tek protonlu bir zayıf asiti indikatör olarak düşünelim ve bu aside HIn diyelim. Etkili bir indikatör olabilmesi için HIn ve onun eşlenik bazı  $\text{In}^-$  belirgin bir şekilde farklı renklere sahip olmalıdır. Çözeltide bu asit az miktarda iyonlaşır.



Eğer indikatör yeterince asidik ortamdaysa, Le Châtelier ilkesine göre yukarıdaki denge sola kayar ve indikatörün baskın rengi iyonlaşmamış türünün (HIn) rengi olur. Diğer taraftan, bazik bir ortamda ise bu denge sağa doğru kayar ve çözeltinin rengi baskın tür olan eşlenik bazın ( $\text{In}^-$ ) rengi olacaktır. Yaklaşık bir ifadeyle, bir indikatörün rengini önceden kestirmek için aşağıdaki derişim oranlarını kullanabiliriz:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10 \quad \text{asidin (HIn) rengi baskındır.}$$

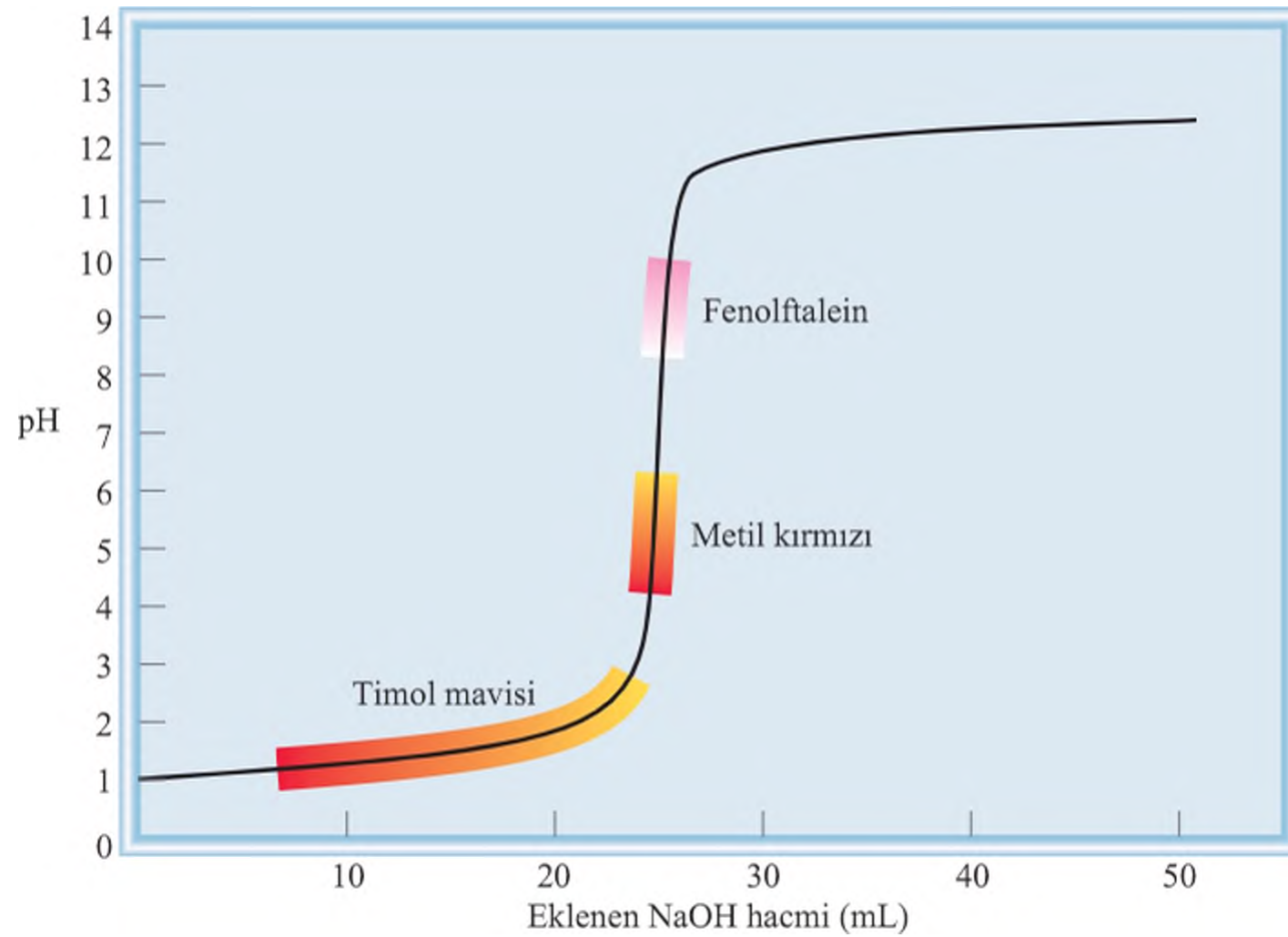
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq 0,1 \quad \text{eşlenik bazın ( $\text{In}^-$ ) rengi baskındır.}$$

Eğer  $[\text{HIn}] \approx [\text{In}^-]$  ise, bu durumda indikatörün rengi HIn ve  $\text{In}^-$  nin renklerinin karışımıdır.

Bir indikatörün dönüm noktası, belirli bir pH'da değil, daha ziyade dönüm noktasının gerçekleşeceği belirli bir pH aralığındadır. Uygulamada biz indikatörü titrasyon eğrisinin dik kısmında yer alan dönüm noktasını tespit etmek için kullanıyoruz. Çünkü eşdeğerlik noktası, eğrinin dik kısmı boyunca uzanmaktadır. Titrasyonun eşdeğerlik noktası, pH indikatörün renk değiştirdiği aralığa düşmelidir. Kesim 4.6'da fenolftaleinin NaOH ve HCl'in titrasyonu için uygun bir indikatör olduğundan bahsetmiştik. Fenolftalein asidik ve nötral çözeltilerde renksiz fakat bazik çözeltilerde kırmızımsı pembedir. Ölçümler  $\text{pH} < 8,3$  olduğunda bu indikatörün renksiz olduğunu göstermiştir. Fakat  $\text{pH} 8,3$ 'ü aştığında renk kırmızımsı pembeye dönmeye başlar. Şekil 16.4'de görüldüğü gibi pH'nın eşdeğerlik noktasının yakınında olması demek. NaOH'ın çok küçük miktarda ilavesi ile (örneğin 0,05 mL, büretten eklenen tek bir damlayı 0,05 mL kabul edelim) çözelti pH'sının hızla yükselmesi anlamına gelir. Fenolftaleinin eş değerklik noktasından daha yüksek pH'da renksizden kırmızımsı pembeye doğru değiştiğinin bilinmesi önemlidir. Eşdeğerlik noktasında böyle bir renk değişimi meydana geldiğinde, eşdeğerlik noktasını belirlemek için bu indikatör kullanılabilir (Şekil 16.7).

İndikatörlerin renk değıştirme aralığı,  $K_a$  indikatörün asitlik sabiti olmak üzere  $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$  olarak verilir.

**Şekil 16.7** Kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazın titrasyon eğrisi. Metil kırmızısı ve fenolftalein indikatörlerinin renk değışimleri eğrinin dik yamacında uzandığı için, bunlar ile titrasyonun eşdeğerlik noktası izlenebilir. Titrasyon eğrisinin dik bölgesinde renk değıştirmediği için, timol mavisi indikatörü aynı amaç için kullanılamaz (Çizelge 16.1'e bakınız).





**Şekil 16.8** Kırmızı lahananın özütleri içeren (suda kaynatılan lahanadan elde edilen) çözeltiler, asit ve baz ile etkileştirildiklerinde farklı renkler vermektedir. Çözeltilerin pH'sı soldan sağa doğru artmaktadır.

Çoğu asit-baz indikatörleri bitki pigmentleridir. Örneğin kırmızı lahanayı doğrayıp suda kaynatmak suretiyle çeşitli pH'larda farklı renkler veren pigmentleri özütleyebiliriz (Şekil 16.8). Çizelge 16.1 asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan indikatörleri göstermektedir. Titrasyon için belirli bir indikatörün seçimi, titre edilecek asit ve bazın kuvvetine bağlıdır. Örnek 16.7 bu kavramı açıklamaktadır.

### Örnek 16.7

Çizelge 16.1'de verilen indikatör veya indikatörlerden hangisi veya hangileri (a) Şekil 16.4, (b) Şekil 16.5, (c) Şekil 16.6'da gösterilen asit-baz titrasyonlarında kullanılabilir?

**İzlenecek Yol** Belirli bir titrasyon için indikatör seçimi, titrasyon eğrisinde renk değişiminin olduğu dik kısma denk düşen pH aralığına bağlıdır. Aksi takdirde renk değişimini eşdeğerlik noktasını belirlemek için kullanamayız.

(Devamı)

**Çizelge 16.1** Bazı yaygın asit-baz indikatörleri

İndikatör	Renk		pH Aralığı*
	Asitte	Bazda	
Timol mavisi	Kırmızı	Sarı	1,2–2,8
Bromfenol mavisi	Sarı	Mavimsi mor	3,0–4,6
Metil oranj	Turuncu	Sarı	3,1–4,4
Metil kırmızısı	Kırmızı	Sarı	4,2–6,3
Klorfenol mavisi	Sarı	Kırmızı	4,8–6,4
Bromtimol mavisi	Sarı	Mavi	6,0–7,6
Kresol kırmızısı	Sarı	Kırmızı	7,2–8,8
Fenolftalin	Renksiz	Kırmızımsı pembe	8,3–10,0

\*pH aralığı, indikatörün asidik renkten bazik renge döndüğü aralık olarak tanımlanmıştır.



Berzer problem: 16.43.

**Çözüm** (a) Eşdeğerlik noktası yakınında çözeltinin pH'sı ani bir şekilde 4'den 10'a çıkar. Bu yüzden tirasyonda timol mavisi, bromfenol mavisi ve metil oranj dışındaki tüm indikatörlerin kullanılması uygundur.

(b) Burada eğrinin dik kısmı pH 7-10 arasında gözlenir. Bu yüzden uygun indikatörler, kresol kırmızısı ve fenolftaleindir.

(c) Burada pH 3-7 arasında dik kısmı gözlenir. Bu yüzden en uygun indikatörler bromfenol mavisi, metil oranj, metil kırmızısı ve klorfenol mavisidir.

**Alıştırma** Çizelge 16.1'e bakarak aşağıdaki titrasyonlar için hangi indikatör ya da indikatörlerin kullanılabileceğini belirtiniz. (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 'e karşı  $\text{HBr}$ , (b)  $\text{NaOH}$ 'e karşı  $\text{HNO}_3$ , (c)  $\text{KOH}$ 'e karşı  $\text{HNO}_2$ .

### Kavramların Değerlendirilmesi

Bir asit-baz titrasyonunda, hangi koşullarda dönüm noktası eşdeğerlik noktasını doğru olarak gösterir?

## 16.6 Çözünürlük Dengeleri



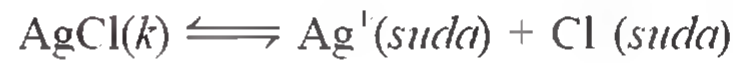
İnsan kalın bağırsağının  $\text{BaSO}_4$  kullanılarak görüntülenmesi.

Çökeltme tepkimeleri sanayide, ilaç sektöründe ve günlük yaşamda geniş bir öneme sahiptir. Örneğin, sodyum karbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gibi çoğu endüstriyel kimyasallarının hazırlanması çökeltme tepkimelerini kullanmayı gerektirir. Yapısında hidroksiapatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  bulunan diş minesinin asidik ortamda çözünmesi diş çürütmesine yol açar. Az çözünür bir bileşik olan baryum sülfat ( $\text{BaSO}_4$ ), X-ışınlarını geçirmez özellikte olup, sindirim sistemi rahatsızlıklarının teşhisinde kullanılır. Sarkit ve diktleri oluşturan kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), çökeltme tepkimesi ile meydana gelir.

Suda iyonik bileşiklerin çözünürlüğünü tahmin etmek için genel kurallar kesim 4.2'de verilmişti. Çözünürlük kuralları, bazı yararlı bilgiler sağlamasına rağmen verilen iyonik bileşiğin suda hangi miktarda çözüneceği hakkında bize nicel bilgi sağlamaz. Nicel bir yaklaşım geliştirmek için kimyasal denge hakkında önceden bildiğimiz şeylerle başlamalıyız. Aksi belirtilmedikçe aşağıdaki tartışmalarda çözücü sudur ve sıcaklık  $25^\circ\text{C}$ 'dir.

### Çözünürlük Çarpımı

Gümüş klorürün doymuş bir çözeltisini, yani katı gümüş klorür ile dengede olan çözeltisini düşünelim. Bu durumda, çözünürlük dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Gümüş klorür az çözünen bir tuzdur (bak. çizelge 4.2). Suda çözünen az miktarda katı  $\text{AgCl}$ 'ün tamamen  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarına ayrıldığı varsayılır. Bölüm 14'den hatırlayacağımız gibi, heterojen tepkimelerde katının derişimi sabittir. Bu durumda  $\text{AgCl}$ 'ün çözünmesine ilişkin denge sabiti (bak örnek 14.5) aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$K_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Katının aktifliğinin "bir" olduğunu hatırlayınız (s.633).

Burada  $K_{\text{ç}}$  çözünürlük çarpımı sabiti veya daha basit bir ifadeyle *çözünürlük çarpımı* olarak adlandırılır. Genel olarak bir bileşiğin *çözünürlük çarpımı*, *çözünürlük dengesinde yer alan iyonların molar derişimlerinin katsayıları üstel olarak yazıldık-tan sonraki çarpımıdır*.

Her AgCl birimi yalnızca bir  $\text{Ag}^+$  iyonu ve bir  $\text{Cl}^-$  iyonu içerdiğinden, çözünürlük çarpımı ifadesinin yazılması oldukça basittir. Ancak aşağıda verilen çözünürlük dengeleri için bunun yazılması biraz daha farklıdır:

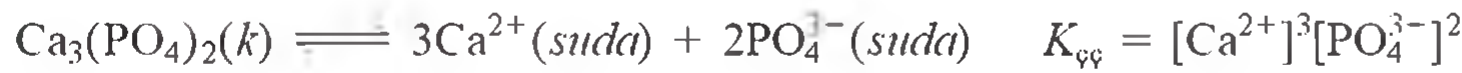
- $\text{MgF}_2$



- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$



- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Çizelge 16.2 düşük çözünürlüklü bazı tuzların çözünürlük çarpımlarını göstermektedir. NaCl ve  $\text{KNO}_3$  gibi oldukça yüksek  $K_{\text{ç}}$  değerlerine sahip olan çok çözünür tuzlara çizelgede yer verilmemiştir. Aynı sebepten dolayı çizelge 15.3'de kuvvetli asitlerin  $K_a$  değerleri verilmemiştir.  $K_{\text{ç}}$  değeri iyonik bir bileşiğin çözünürlüğünü gösterir.  $K_{\text{ç}}$  değerinin küçük olması suda daha az çözünen bir bileşik demektir. Bununla

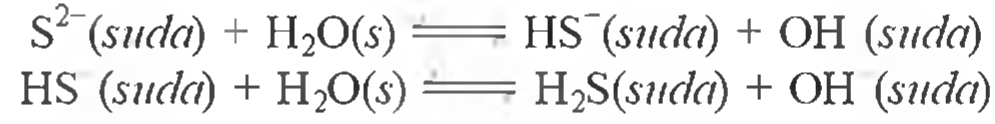
**Çizelge 16.2** Bazı Az Çözünen İyonik Bileşiklerin 25°C'deki Çözünürlük Çarpımları

Bileşik	$K_{\text{ç}}$	Bileşik	$K_{\text{ç}}$
Alüminyum hidroksit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$	$1,8 \times 10^{-33}$	Kurşun (II) kromat $(\text{PbCrO}_4)$	$2,0 \times 10^{-14}$
Baryum karbonat $(\text{BaCO}_3)$	$8,1 \times 10^{-9}$	Kurşun (II) florür $(\text{PbF}_2)$	$4,1 \times 10^{-8}$
Baryum florür $(\text{BaF}_2)$	$1,7 \times 10^{-6}$	Kurşun (II) iyodür $(\text{PbI}_2)$	$1,4 \times 10^{-8}$
Baryum sülfat $(\text{BaSO}_4)$	$1,1 \times 10^{-10}$	Kurşun (II) sülfür $(\text{PbS})$	$3,4 \times 10^{-28}$
Bizmut sülfür $(\text{Bi}_2\text{S}_3)$	$1,6 \times 10^{-72}$	Magnezyum karbonat $(\text{MgCO}_3)$	$4,0 \times 10^{-5}$
Kadmiyum sülfür $(\text{CdS})$	$8,0 \times 10^{-28}$	Magnezyum hidroksit $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$	$1,2 \times 10^{-11}$
Kalsiyum karbonat $(\text{CaCO}_3)$	$8,7 \times 10^{-9}$	Mangan (II) sülfür $(\text{MnS})$	$3,0 \times 10^{-14}$
Kalsiyum florür $(\text{CaF}_2)$	$4,0 \times 10^{-11}$	Cıva (I) klorür $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$	$3,5 \times 10^{-18}$
Kalsiyum hidroksit $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	$8,0 \times 10^{-6}$	Cıva (II) sülfür $(\text{HgS})$	$4,0 \times 10^{-54}$
Kalsiyum fosfat $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$	$1,2 \times 10^{-26}$	Nikel (II) sülfür $(\text{NiS})$	$1,4 \times 10^{-24}$
Krom (III) hidroksit $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$	$3,0 \times 10^{-29}$	Gümüş bromür $(\text{AgBr})$	$7,7 \times 10^{-13}$
Kobalt (II) sülfür $(\text{CoS})$	$4,0 \times 10^{-21}$	Gümüş karbonat $(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$	$8,1 \times 10^{-12}$
Bakır (I) bromür $(\text{CuBr})$	$4,2 \times 10^{-8}$	Gümüş klorür $(\text{AgCl})$	$1,6 \times 10^{-10}$
Bakır (II) iyodür $(\text{CuI})$	$5,1 \times 10^{-12}$	Gümüş iyodür $(\text{AgI})$	$8,3 \times 10^{-17}$
Bakır (II) hidroksit $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$	$2,2 \times 10^{-20}$	Gümüş sülfat $(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$	$1,4 \times 10^{-5}$
Bakır (II) sülfür $(\text{CuS})$	$6,0 \times 10^{-37}$	Gümüş sülfür $(\text{Ag}_2\text{S})$	$6,0 \times 10^{-51}$
Demir (II) hidroksit $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	$1,6 \times 10^{-14}$	Stronsiyum karbonat $(\text{SrCO}_3)$	$1,6 \times 10^{-9}$
Demir (III) hidroksit $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$	$1,1 \times 10^{-36}$	Stronsiyum sülfat $(\text{SrSO}_4)$	$3,8 \times 10^{-7}$
Demir (II) sülfür $(\text{FeS})$	$6,0 \times 10^{-19}$	Kalay (II) sülfür $(\text{SnS})$	$1,0 \times 10^{-26}$
Kurşun (II) karbonat $(\text{PbCO}_3)$	$3,3 \times 10^{-14}$	Çinko hidroksit $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$	$1,8 \times 10^{-14}$
Kurşun (II) klorür $(\text{PbCl}_2)$	$2,4 \times 10^{-4}$	Çinko sülfür $(\text{ZnS})$	$3,0 \times 10^{-23}$



beraber, çözünürlükleri doğrudan karşılaştırmada  $K_{çç}$ 'yi kullanırken AgCl ve ZnS veya CaF<sub>2</sub> ve Fe(OH)<sub>2</sub> gibi benzer formüle sahip bileşikler seçilmelidir.

Uyarı notu : Bölüm 15'de (s.672) çözelti derişimlerini içeren hesaplamalarımızda çözünen maddelerin ideal davranış gösterdiğini varsaydık. Ancak bu varsayım her zaman geçerli değildir. Örneğin, baryum florürün bir çözeltisi, serbest Ba<sup>2+</sup> ve F<sup>-</sup> iyonlarına ilave olarak BaF<sub>2</sub> ve BaF<sup>+</sup> gibi nötral ve yüklü iyon çiftlerinin her ikisini de içerebilir. Ayrıca Çizelge 16.2'de verilen iyonik bileşiklerdeki pek çok anyon zayıf asitlerin eşlenik bazıdır. Bakır (II) sülfürü (CuS) düşün. S<sup>2-</sup> iyonu aşağıdaki gibi hidroliz olabilir:



Al<sup>3+</sup> ve Bi<sup>3+</sup> gibi oldukça yüklü olan küçük metal iyonları kısım 15.10'da tartışıldığı gibi hidroliz olurlar. İyon çifti oluşumu ve tuz hidrolizinin her ikisi de  $K_{çç}$  ifadesinde yer alan iyonların derişimlerini düşürür. Ancak biz burada ideal davranıştan sapma göstermediklerini farz edeceğiz.

Sulu çözeltide bir iyonik katının çözünmesinde şu üç durum söz konusu olabilir: (1) Çözelti doymamış olabilir. (2) Çözelti doymuş olabilir. (3) Çözelti aşırı doymuş olabilir. Çökelmenin olup olmayacağını tahmin etmek için, denge şartlarına gelmemiş iyon derişimlerinin *iyon çarpımı* ( $Q$ ) olarak adlandırılan, tepkime oranını (bak. Kesim 14.4) kullanırız.  $Q$ 'nun iyon derişimleri denge derişimleri değildir, bunun haricinde  $K_{çç}$  ile aynı şekle sahip olduğuna dikkat ediniz. Örneğin, Cl<sup>-</sup> iyonlarını ve Ag<sup>+</sup> iyonlarını içeren bir çözeltinin iyon çarpımı,

$$Q = [Ag^+]_o[Cl^-]_o$$

ile verilir. Bu denklemdeki "o" ifadesi, denge derişimlerini değil, başlangıç derişimlerini ifade etmek için kullanılmaktadır.  $Q$  ve  $K_{çç}$  arasındaki karşılaştırma şöyle yapılabilir:

$$\begin{aligned} Q &< K_{çç} \\ [Ag^+]_o[Cl^-]_o &< 1,6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Doymamış çözeltidir (çökme yok).

$$\begin{aligned} Q &= K_{çç} \\ [Ag^+][Cl^-] &= 1,6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Doymuş çözeltidir. (çökme yok)

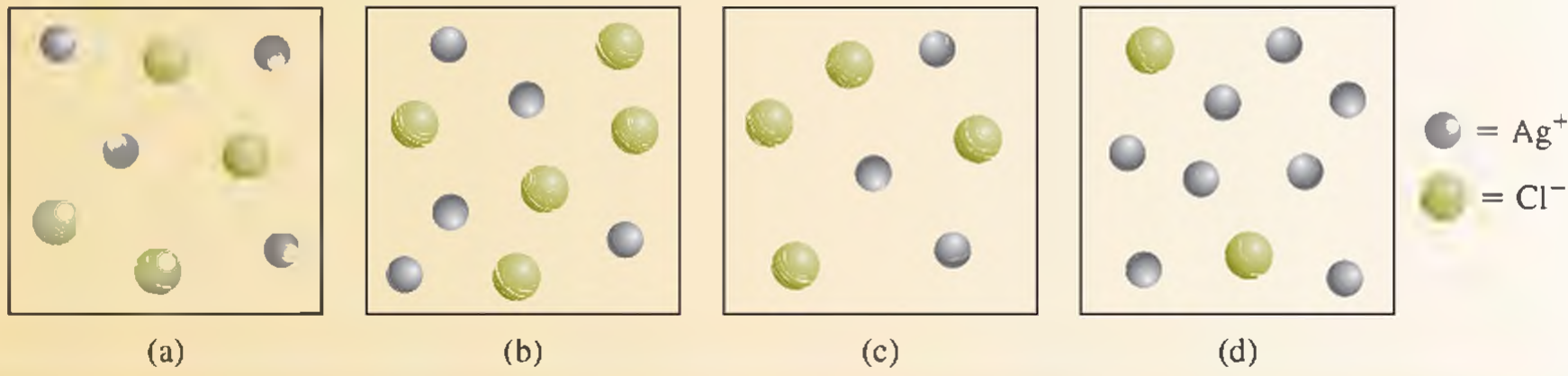
$$\begin{aligned} Q &> K_{çç} \\ [Ag^+]_o[Cl^-]_o &> 1,6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

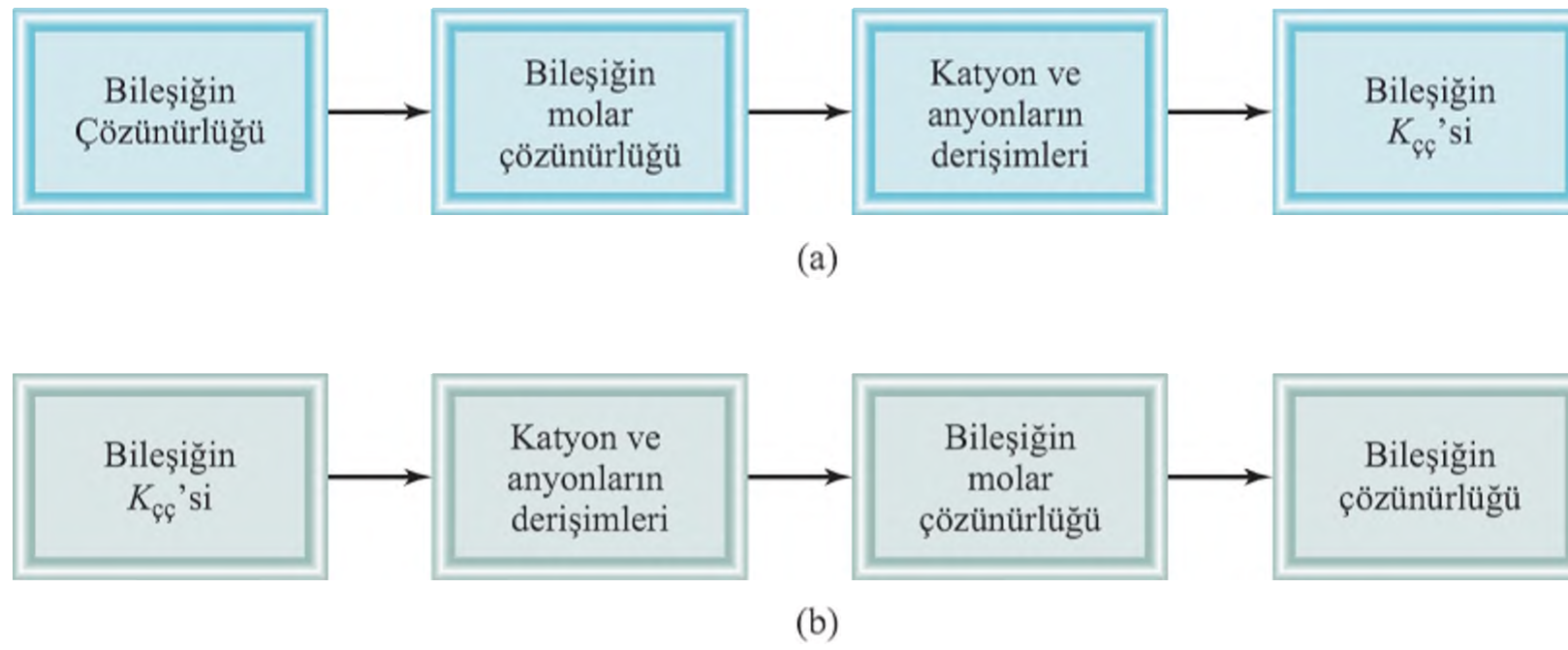
Aşırı doymuş çözeltidir. iyon derişimleri çarpımı  $1,6 \times 10^{-10}$  değerine ulaşıncaya kadar çökecektir.

Çözeltinin nasıl oluştuğuna bağlı olarak  $[Ag^+]$  derişimi  $[Cl^-]$  derişimine eşit olabilir veya olmayabilir.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki çizimler, AgCl çözeltilerini göstermekte olup çözünürlüğü etkilemeyen Na<sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gibi iyonlar gösterilmemiştir. Eğer (a) AgCl'ün doygun bir çözeltisini gösterirse, diğer çözeltileri doymamış, doymuş ve aşırı doymuş olarak sınıflandırırız.





**Şekil 16.9** (a) çözünürlük verilerinden  $K_{çç}$  hesaplanması, (b)  $K_{çç}$  verilerinden çözünürlük hesaplanması.

## Çözünürlük ve Molar Çözünürlük

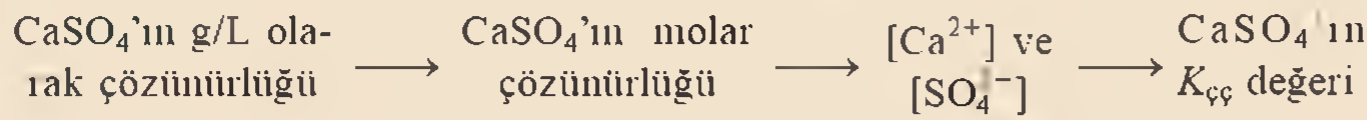
Bir maddenin çözünürlüğünü ifade etmek için şu iki tanım da yapılabilir: 1 litre doymuş çözeltideki çözünen maddenin mol sayısını ifade eden **molar çözünürlük** (mol/L) ve 1 litre doymuş çözeltideki çözünenin gram olarak miktarını ifade eden **çözünürlük** (g/L) kavramlarıdır. Bu ifadelerin verilen bir sıcaklıkta (genellikle 25°C) doymuş çözeltilerin derişimini ifade ettiği unutulmamalıdır.

Laboratuar çalışmalarında hem molar çözünürlük hemde çözünürlük, her ikisi de kullanılabilir. Şekil 16.9(a)'da gösterilen adımları izleyerek bu çözünürlükleri  $K_{çç}$  tayininde kullanabiliriz. Örnek 16.8 bu işlemi göstermektedir.

### Örnek 16.8

$\text{CaSO}_4$ 'ün çözünürlüğü, 0,67 g/L olarak bulunmuştur. Buna göre kalsiyum sülfatın  $K_{çç}$  değerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol**  $\text{CaSO}_4$ 'ün çözünürlüğü veriliyor ve  $K_{çç}$  değerinin hesaplanması isteniyor. Şekil 16.9a'ya göre birim çevirme basamaklarının sırası şu şekildedir:



**Çözüm**  $\text{CaSO}_4$ 'ün suda ayrışmasını düşünelim.  $\text{CaSO}_4$ 'ün molar çözünürlüğünü (mol/L) "ç" ile ifade edelim.

	$\text{CaSO}_4(k) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(suda) + \text{SO}_4^{2-}(suda)$	
Başlangıç (M):	0	0
Değişim (M):	-s	+s
Denge (M):	s	s

$\text{CaSO}_4$ 'ün çözünürlük çarpımı:

$$K_{çç} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \varsigma^2$$

Önce, 1L çözeltide çözünen  $\text{CaSO}_4$ 'ün mol sayısını hesaplayalım.

$$\frac{0,67 \text{ g } \text{CaSO}_4}{1 \text{ L çözl.}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CaSO}_4}{136,2 \text{ g } \text{CaSO}_4} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

Çözünürlük dengesine baktığımızda her bir 1 mol  $\text{CaSO}_4$  için, 1 mol  $\text{Ca}^{2+}$  ve 1 mol  $\text{SO}_4^{2-}$  oluştuğunu görüyoruz. Buna göre, dengede:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{ve} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

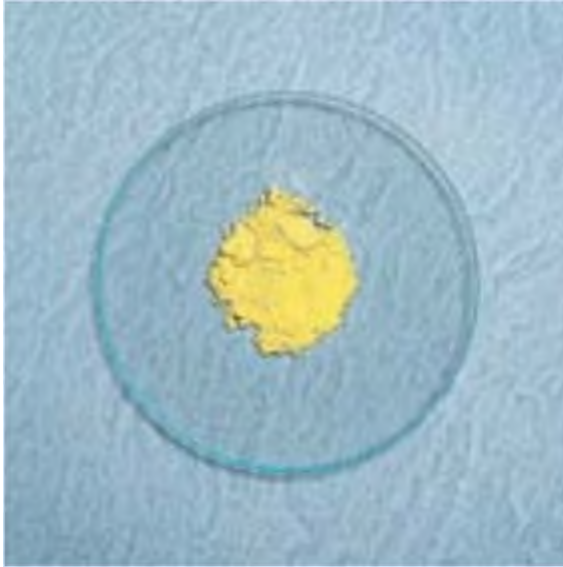
(Devamı)



Kalsiyum sülfat boya, seramik ve kağıt üretimi gibi alanlarda nem çekici olarak kullanılır. Hidratlaşmış kalsiyum sülfata Paris plasteri denir ve kemik kırıklarında kalıp dökümünde kullanılır.



Benzer problem: 16.56.



Gümüş bromür fotoğraf emülsiyonlarında kullanılır.

olur. Şimdi  $K_{çç}$  değerini hesaplayabiliriz.

$$\begin{aligned} K_{çç} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \\ &= (4,9 \times 10^{-3})(4,9 \times 10^{-3}) \\ &= 2,4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

**Alıştırma** Kurşun kromatın ( $\text{PbCrO}_4$ ) çözünürlüğü  $4,5 \times 10^{-5}$  g/L'dir. Bu bileşiğin çözünürlük çarpımını hesaplayınız?

Bazen, bir bileşiğin  $K_{çç}$  değeri verilir ve bu bileşiğin molar çözünürlüğünün hesaplanması istenir. Örneğin, gümüş bromürün ( $\text{AgBr}$ )  $K_{çç}$  değeri,  $7,7 \times 10^{-13}$ 'dür. Asit iyonlaşma sabitlerini hesaplarken kullandığımız işlem sırasını, bu bileşiğin molar çözünürlüğünü hesaplarken de kullanabiliriz. İlk olarak, dengede bulunan türleri tanımlarız. Bunlar,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Br}^-$  iyonlarıdır.  $\text{AgBr}$ 'ün molar çözünürlüğünün " $\zeta$ " (mol/L cinsinden) olduğunu varsayalım.  $\text{AgBr}$ 'ün bir birimi, bir birim  $\text{Ag}^+$  ve bir birim  $\text{Br}^-$  verdiği için, dengede her iki iyonun yanı  $[\text{Ag}^+]$  ve  $[\text{Br}^-]$  değerleri  $\zeta$ 'ye eşittir. Derişimdeki değişimi, aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

$\text{AgBr}(\zeta) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{suda}) + \text{Br}^-(\text{suda})$			
Başlangıç (M):		0,00	0,00
Değişim (M):	$-\zeta$	$+\zeta$	$+\zeta$
Denge (M):		$\zeta$	$\zeta$

Çizelge 16.2'yi kullanarak

$$\begin{aligned} K_{çç} &= [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \\ 7,7 \times 10^{-13} &= (\zeta)(\zeta) \\ \zeta &= \sqrt{7,7 \times 10^{-13}} = 8,8 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

Bu nedenle dengede:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 8,8 \times 10^{-7} M \\ [\text{Br}^-] &= 8,8 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

Böylece,  $\text{AgBr}$ 'ün de molar çözünürlüğü  $8,8 \times 10^{-7} M$ 'dir.

Örnek 16.9'de bu yaklaşım kullanılmaktadır.



Bakır(II) hidroksit pestisit olarak ve tohumların işlenmesinde kullanılır.

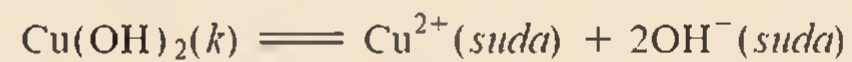
### Örnek 16.9

Çizelge 16.2'yi kullanarak, bakır(II) hidroksitin,  $\text{Cu(OH)}_2$ , çözünürlüğünü g/L cinsinden hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Soruda bize  $\text{Cu(OH)}_2$ 'in  $K_{çç}$ 'si verilmiş ve g/L cinsinden çözünürlüğü istenmektedir. Şekil 16.9b' ye göre, birim dönüştürme basamakları sırası ile şöyle olmalıdır.

$$\text{Cu(OH)}_2\text{'in } K_{çç} \text{ değeri} \longrightarrow [\text{Cu}^{2+}] \text{ ve } [\text{OH}^-] \longrightarrow \text{Cu(OH)}_2\text{'in molar çözünürlüğü} \longrightarrow \text{Cu(OH)}_2\text{'in g/L cinsinden çözünürlüğü}$$

**Çözüm**  $\text{Cu(OH)}_2$ 'in suda iyonlarına ayrıldığını düşününüz:



Başlangıç (M):		0	0
Değişim (M):	$-s$	$+s$	$+2s$
Denge (M):		$s$	$2s$

(Devamı)

OH<sup>-</sup> derişiminin, Cu<sup>2+</sup> derişiminin iki katı olacağına dikkat ediniz. Buradan, Cu(OH)<sub>2</sub>'in çözünürlük çarpımı

$$K_{\text{çç}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \\ = (\zeta)(2\zeta)^2 = 4\zeta^3$$

Çizelge 16.2'de verilen  $K_{\text{çç}}$  değerini kullanarak, Cu(OH)<sub>2</sub> in molar çözünürlüğünü bulunuz:

$$2,2 \times 10^{-20} = 4\zeta^3 \\ \zeta^3 = \frac{2,2 \times 10^{-20}}{4} = 5,5 \times 10^{-21}$$

Buradan,

$$\zeta = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Soruda çözünürlük g/L biriminde istendiğinden Cu(OH)<sub>2</sub>'in mol kütleini ve elde edilen molar çözünürlüğü kullanarak, çözünürlüğü g/L cinsinden hesaplayabiliriz:

$$\text{Cu(OH)}_2\text{'in çözünürlüğü} = \frac{1,8 \times 10^{-7} \text{ mol-Cu(OH)}_2}{1 \text{ L çöz.}} \times \frac{97,57 \text{ g Cu(OH)}_2}{1 \text{ mol-Cu(OH)}_2} \\ = 1,8 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

Benzer problem: 16.58.

**Aıştırma** Gümüş klorürün (AgCl) çözünürlüğünü g/L cinsinden hesaplayınız.

Çözünürlük ile çözünürlük çarpımının birbiri ile bağıntılı olduğunu, Örnek 16.8 ve 16.9 göstermektedir. Eğer bunlardan birini biliyorsak, diğerini hesaplayabiliriz. Ancak her biri ayrı bilgiler içermektedir. Çizelge 16.3 bazı iyonik bileşiklerin molar çözünürlüğü ve çözünürlük çarpımı arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çözünürlük ve/veya çözünürlük çarpımı ile ilgili hesaplamaları yaparken, şu önemli noktaları unutmamalıyız:

1. Çözünürlük, belli miktardaki su içerisinde doymuş çözelti vermek üzere çözünen madde miktarına denir. Çözünürlük dengesi hesaplamalarında, çözünen madde miktarı genelde bir litre çözeltide *gram* cinsinden çözünen olarak ifade edilir. Molar çözünürlük ise, bir litre çözeltideki çözünen maddenin *mol* sayısıdır.
2. Çözünürlük çarpımı bir denge sabitidir.
3. Molar çözünürlük, çözünürlük ve çözünürlük çarpımı tanımlarının hepsi *doymuş çözeltileri* esas alır.

**Çizelge 16.3**  $K_{\text{çç}}$  ve Molar Çözünürlük ( $\zeta$ ) Arasındaki İlişki.

Bileşik	$K_{\text{çç}}$ Eşitliği	Katyon	Anyon	$K_{\text{çç}}$ ve $\zeta$ ilişkisi
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	$\zeta$	$\zeta$	$K_{\text{çç}} = \zeta^2; \zeta = (K_{\text{çç}})^{1/2}$
BaSO <sub>4</sub>	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$\zeta$	$\zeta$	$K_{\text{çç}} = \zeta^2; \zeta = (K_{\text{çç}})^{1/2}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$	$2\zeta$	$\zeta$	$K_{\text{çç}} = 4\zeta^3; \zeta = \left(\frac{K_{\text{çç}}}{4}\right)^{1/3}$
PbF <sub>2</sub>	$[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$	$\zeta$	$2\zeta$	$K_{\text{çç}} = 4\zeta^3; \zeta = \left(\frac{K_{\text{çç}}}{4}\right)^{1/3}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	$\zeta$	$3\zeta$	$K_{\text{çç}} = 27\zeta^4; \zeta = \left(\frac{K_{\text{çç}}}{27}\right)^{1/4}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	$3\zeta$	$2\zeta$	$K_{\text{çç}} = 108\zeta^5; \zeta = \left(\frac{K_{\text{çç}}}{108}\right)^{1/5}$





Bir böbrek taşı

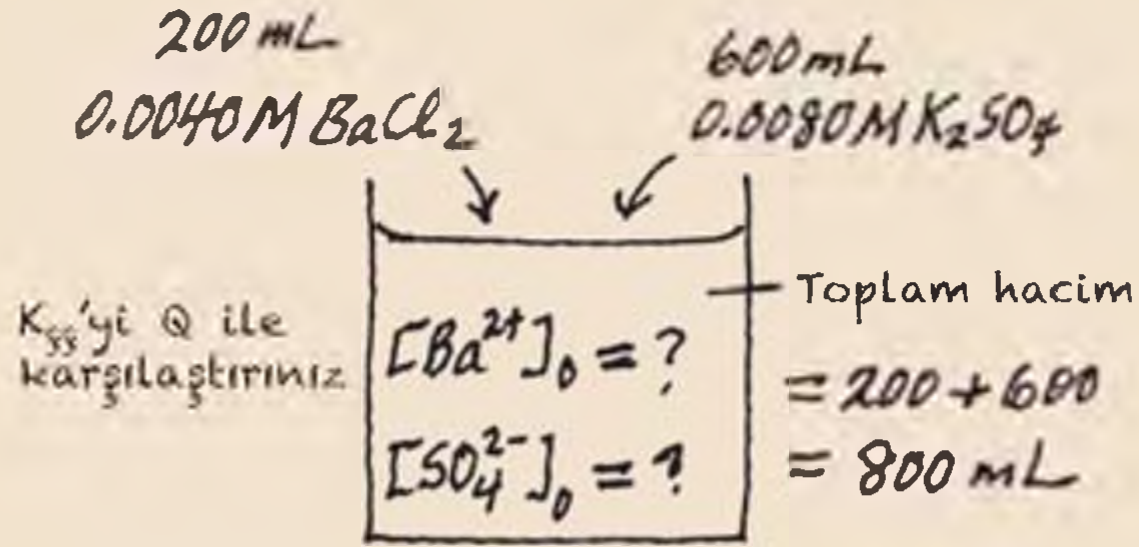
### Çökeltme Tepkimelerinin Öngörülmesi

İki çözeltiyi karıştırdığımızda veya çözünebilen bir bileşiği diğer bir çözeltiye eklediğimizde çökelek oluşturup oluşturmayacağını, çözünürlük kurallarını (Kesim 4.2 bakınız) ve Çizelge 16.2'de verilen çözünürlük çarpımı değerlerini kullanarak, öngörebiliriz. Bu öngörüler çoğu kez oldukça işimize yarar. Endüstride ve laboratuvar çalışmalarında istenilen çökeleği sağlamak için iyonların derişimleri çarpımı,  $K_{çç}$ 'yi geçecek şekilde ayarlanır. Tıp ile ilgili çalışmalarda çökelti tepkimelerini tahmin etmek önemlidir. Örneğin, genel olarak kalsiyum okzalattan  $[CaC_2O_4]$ , ( $K_{çç} = 2,3 \times 10^{-9}$ ) oluşan böbrek taşı, insanda çok büyük ağırlara sebep olmaktadır. İnsan kanındaki kalsiyum iyonlarının derişimi yaklaşık 5 mM kadardır ( $1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Pek çok sebzenin içinde (örneğin ıspanak) bulunan okzalik asit, okzalat iyonlarının ( $C_2O_4^{2-}$ ) kaynağını teşkil eder.  $C_2O_4^{2-}$  iyonları kalsiyum iyonları ile tepkimeye girerek, suda az çözünen kalsiyum okzalatı oluşturur. Bu da, zamanla böbreklerde büyüyerek böbrek taşına neden olmaktadır. Düzenli yapılan diyetler hastalarda ki böbrek taşı büyümesini azaltabilmektedir. Örnek 16.10 çökeltme tepkimelerini öngörmeye izlenen adımları göstermektedir.

#### Örnek 16.10

200 ml 0,0040 M  $BaCl_2$  çözeltisi 600 ml 0,0080 M  $K_2SO_4$  çözeltisine ilave ediliyor. Çökelek oluşur mu?

**İzlenecek Yol** Bir iyonik bileşik çözeltide hangi koşullarda çöker? Burada çözeltideki iyonlar  $Ba^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$  ve  $SO_4^{2-}$  dir. Çizelge 4.2'deki (s. 122) çözünürlük kurallarına göre, oluşabilecek tek çökelek  $BaSO_4$ 'dir. Başlangıç çözeltilerindeki iyonların mol miktarlarını ve karıştırıldıktan sonraki toplam çözelti hacmini bildiğimizden  $[Ba^{2+}]$  ve  $[SO_4^{2-}]$  derişimlerini hesaplayabiliriz. Daha sonra, iyon çarpımını,  $Q$ , değerini hesaplarız ( $Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0$ ) ve elde ettiğimiz değeri  $BaSO_4$ 'ün  $K_{çç}$  değeri ile karşılaştırırız. Buna göre çökeleğin oluşup oluşmayacağını öngörebiliriz.



**Çözüm** Başlangıçtaki 200 mL çözeltide bulunan  $Ba^{2+}$  molü şöyle hesaplanır:

$$200 \text{ mL} \times \frac{0,0040 \text{ mol } Ba^{2+}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol } Ba^{2+}$$

İki çözeltiyi karşılaştırdığımızda, toplam hacim 800 mL olmaktadır. Buna göre, 800 mL deki  $Ba^{2+}$  iyonlarının derişimi şöyle bulunur.

$$[Ba^{2+}] = \frac{8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L soln}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(Devamı)

Hacimlerin toplanabilir olduğunu varsayınız.

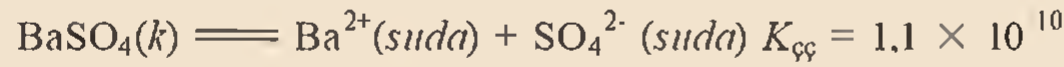
Başlangıçtaki 600 mL çözeltide bulunan  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının molü şöyle hesaplanır:

$$600 \text{ mL} \times \frac{0.0080 \text{ mol } \text{SO}_4^{2-}}{1 \text{ L çöz.}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{SO}_4^{2-}$$

Birleştirilen 800 mL çözeltideki  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının derişimini şöyle bulunur.

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{4,8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L çöz.}} \\ &= 6,0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Şimdi  $Q$  değeri ile  $K_{\text{çç}}$  değerini karşılaştıralım. Çizelge 16.2'den



$$\begin{aligned} Q &= [\text{Ba}^{2+}]_0 [\text{SO}_4^{2-}]_0 = (1,0 \times 10^{-3})(6,0 \times 10^{-3}) \\ &= 6,0 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$Q$  ile  $K_{\text{çç}}$  kıyaslanırsa.

$$Q > K_{\text{çç}}$$

Buna göre çözelti aşırı doymuş bir çözeltidir. Çünkü  $Q$  değeri, başlangıçtaki iyon derişimlerinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Buna göre  $\text{BaSO}_4$  aşağıdaki denge kurulana kadar çökecektir.

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$$

**Alıştırma** Eğer 2,00 mL 0,200 M NaOH çözeltisi 1,00 L 0,100 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisine eklenirse çökelek oluşur mu?

Benzer problem: 16.61.

## 16.7 İyonların Ayrılması ve Ayrımsal Çöktürme

Kimyasal analizde, bazen çözeltideki diğer iyonlar ortamda kalırken bir iyonun çöktürmeyle ortamdaki ayrılması istenebilir. Örneğin, potasyum ve baryum iyonlarının her ikisinin de içeren bir çözeltiye sülfat iyonu ilavesi yapılırsa, bu işlem  $\text{BaSO}_4$ 'ün çöktürülerek ayrılmasına, böylece çözeltiden  $\text{Ba}^{2+}$  iyonunun çoğunun uzaklaştırılmasına sebep olur. Diğer "ürün"  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ise çok çözünür bir tuzdur ve çözeltide kalır. Çöken  $\text{BaSO}_4$  daha sonra çözeltiden süzülerek ayrılabilir.

Her iki ürün de az çözünen bileşik olduğu zaman bile, çökelmeyi gerçekleştirecek uygun reaktifleri seçerek bir dereceye kadar ayırmayı başarabiliriz.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ve  $\text{I}^-$  iyonlarını içeren bir çözeltiyi düşünün. Bu iyonları ayırmak için bir yol, onları çözünmeyen gümüş halojenürlere dönüştürmektir. Yandaki  $K_{\text{çç}}$  değerlerinin gösterdiği gibi gümüş halojenürlerin çözünürlüğü  $\text{AgCl}$ 'den  $\text{AgI}$ 'ya doğru azalır. Böylece, bu çözeltiye yavaşça gümüş nitrat gibi bir madde ilave edildiği zaman önce  $\text{AgI}$  çökmeye başlar, onu  $\text{AgBr}$  ve sonra  $\text{AgCl}$  izler.

Örnek 16.11 sadece iki iyonun ( $\text{Cl}^-$  ve  $\text{Br}^-$ ) ayrılmasını açıklamakta olup, ancak çözünürlük farkının çökelek oluşturabildiği ikiden fazla iyon içeren başka çözeltilede uygulanabilir.

Bileşik	$K_{\text{çç}}$
$\text{AgCl}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$\text{AgBr}$	$7,7 \times 10^{-13}$
$\text{AgI}$	$8,3 \times 10^{-17}$





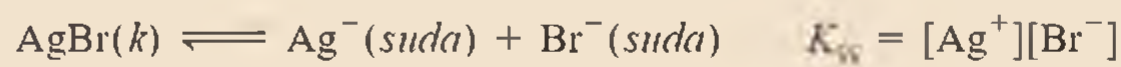
AgCl çökeleğinin (solda) ve AgBr çökeleğinin (sağda) süspansiyonu.

### Örnek 16.11

Bir çözelti 0,020 M Cl<sup>-</sup> ve 0,020 M Br<sup>-</sup> iyonlarını içerir. Cl<sup>-</sup> iyonlarını Br<sup>-</sup> iyonlarından ayırmak için çözeltiye katı AgNO<sub>3</sub> hacim değişimi olmaksızın ilave edilir. AgCl çökmeden, sadece maksimum miktarda AgBr'ün çökmesi için Ag<sup>+</sup> iyonları derişimi (mol/L) ne olmalıdır?

**İzlenecek Yol** Çözeltideki eklenen AgNO<sub>3</sub> tuzu Ag<sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarına ayrışır. Sonra, Ag<sup>+</sup> iyonları AgCl ve AgBr çökeleklerini oluşturmak üzere Cl<sup>-</sup> ve Br<sup>-</sup> iyonlarıyla birleşir. AgBr daha az çözünür olduğu (AgBr'ün  $K_{\text{ç}}$ 'si AgCl'ün  $K_{\text{ç}}$ 'sinden küçüktür) için önce çöker. Bu yüzden bu bir ayrimsal çöktürme sorusudur. Cl<sup>-</sup> ve Br<sup>-</sup> iyonları derişimi bilindiğinden, [Ag<sup>+</sup>] derişimini  $K_{\text{ç}}$  değerlerinden hesaplayabiliriz.  $K_{\text{ç}}$ 'nin doymuş çözeltiye karşılık geldiğini akıldan çıkarmayalım. Çökmenin başlaması için [Ag<sup>+</sup>]'nin her durumda doymuş çözeltideki derişime ulaşması zorunludur.

**Çözüm** AgBr'ün çözünürlük dengesi:



[Br<sup>-</sup>] = 0,020 M olduğu için, AgBr'ün çökmeye başlamasını sağlayacak Ag<sup>+</sup> derişimi şöyle bulunur:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ç}}}{[\text{Br}^-]} = \frac{7,7 \times 10^{-13}}{0,020} = 3,9 \times 10^{-11} M$$

Böylece, AgBr'ün çökmeye başlaması için [Ag<sup>+</sup>] > 3,9 × 10<sup>-11</sup> M olması gerekir. AgCl'ün çözünürlük dengesi şöyledir:



Cl<sup>-</sup> iyonunu çöktürecek en küçük derişim:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ç}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,020} = 8,0 \times 10^{-9} M$$

O halde, AgCl'ün çökmeye başlaması için [Ag<sup>+</sup>] > 8,0 × 10<sup>-9</sup> M olması gerekir.

Cl<sup>-</sup> iyonlarını AgCl olarak çöktürmeksizin, Br<sup>-</sup> iyonlarının AgBr şeklinde çöktürülmesi için, [Ag<sup>+</sup>]'nin 3,9 × 10<sup>-11</sup> M'dan büyük ve 8,0 × 10<sup>-9</sup> M'dan küçük olması gerekir. 8,0 × 10<sup>-9</sup> M [Ag<sup>+</sup>] ilavesi ise, Cl<sup>-</sup> çökmeden önce maksimum miktarda AgBr eldesi için eklenecek olan miktardır.

**Alıştırma** AgCl ve Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün çözünürlük çarpımları sırayla 1,6 × 10<sup>-10</sup> ve 1,8 × 10<sup>-18</sup> dir. 0,10 mol Cl<sup>-</sup> ve 0,10 mol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarını içeren 1,00 L'lik bir çözeltiye hacim değişiminden Ag<sup>+</sup> ilave edildiğinde, (a) AgCl'ün, (b) Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün çökmeye başlaması için gerekli Ag<sup>+</sup> iyonları derişimini (mol/L) hesaplayınız.

Benzer problemler: 16.63, 16.64.

Örnek 16.11 için şu soruyu sormak gerekir; AgCl çökmeye başlamadan hemen önce, çözeltide çökmeden kalmış olan Br<sup>-</sup> iyonlarının derişimi nedir? Bu soruya cevap vermek için AgCl'ün çökmeye başlaması için gerekli olan en az [Ag<sup>+</sup>] derişimini yani [Ag<sup>+</sup>] = 8,0 × 10<sup>-9</sup> M değerini AgBr dengesinde yerine koyarız.

$$\begin{aligned} [\text{Br}^-] &= \frac{K_{\text{ç}}}{[\text{Ag}^+]} \\ &= \frac{7,7 \times 10^{-13}}{8,0 \times 10^{-9}} \\ &= 9,6 \times 10^{-5} M \end{aligned}$$

$\text{Ag}^+$  iyonlarının bu kritik derişiminde, çözeltide *çökmeden kalmış olan*  $\text{Br}^-$  yüzdesi şöyle hesaplanır:

$$\begin{aligned}\% \text{Br}^- &= \frac{[\text{Br}^-]_{\text{çökmeyen}}}{[\text{Br}^-]_{\text{başlangıç}}} \times \%100 \\ &= \frac{9,6 \times 10^{-5} \text{ M}}{0,020 \text{ M}} \times \%100 \\ &= \%0,48 \text{ çökmeden kalan } \text{Br}^-\end{aligned}$$

Buna göre, tam bu noktada,  $\text{Br}^-$  iyonlarının %99,52 kadar (100–0,48'den hesaplanmıştır.)  $\text{AgCl}$  çökmeye başlamadan hemen önce  $\text{AgBr}$  olarak çökmüştür. Bu yöntemle  $\text{Br}^-$  iyonları  $\text{Cl}^-$  iyonlarından nicel olarak ayrılabilir.

### Kavramların Değerlendirilmesi

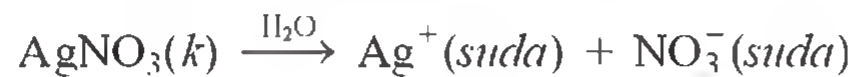
Her biri 0,1 M olan  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarını içeren bir çözeltiye yavaşça  $\text{AgNO}_3$  ilave ediliyor. Hangi bileşik ilk önce çöker ve hangi bileşik en son çöker? (Doygun bir çözelti oluşturacak kadar  $[\text{Ag}^+]$  derişimini hesaplamak için çöken her bileşiğin  $K_{\text{ç}}$  değerlerini kullanınız)

## 16.8 Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük

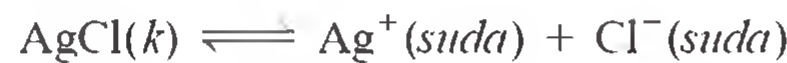
Kesim 16.2'de asit ve baz iyonlaşmaları üzerine ortak iyonun etkisini incelemiştik. Burada ise çözünürlük ve ortak iyon etkisi arasındaki bağıntıyı inceleyeceğiz.

Buraya kadar, çözünürlük çarpımının bir denge sabiti olduğunu, iyon çarpımı değerinin  $K_{\text{ç}}$  değerini geçtiği anda, çözeltideki iyonlarının çökelek oluşturmaya başlayacağını öğrendik. Örneğin,  $\text{AgCl}$ 'ün doymuş çözeltisinde, bilindiği gibi  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  iyon çarpımı değeri  $K_{\text{ç}}$  değerine eşit olacaktır. Ayrıca, aralarındaki basit stokiyometriye göre doymuş çözeltide  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$  olur. Ancak bu eşitlik, bütün durumlar için geçerli değildir.

$\text{AgCl}$  ve  $\text{AgNO}_3$  gibi  $\text{Ag}^+$  iyonu ortak olan bir çözeltiyle karşılaştığımızı düşünelim. Bu durumda, az çözünen bir tuz olan  $\text{AgCl}$ 'den ayrıışmış olan gümüş iyonlarına ek olarak çok çözünen bir tuz olan  $\text{AgNO}_3$ 'dan gelen gümüş iyonları, aşağıdaki kimyasal denklemlerden de görüldüğü gibi ortak iyon etkisi yapacaktır:



$\text{AgCl}$ 'ün çözünürlük dengesi



Eğer doymuş  $\text{AgCl}$  çözeltisine  $\text{AgNO}_3$  ilave edilirse,  $[\text{Ag}^+]$  miktarındaki bu artış,  $Q$  iyon çarpımı değerini çözünürlük çarpımı değerinden daha büyük yapacaktır.

$$Q = [\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0 > K_{\text{ç}}$$

Bu durumda dengenin tekrar kurulması yani  $Q = K_{\text{ç}}$  olması için, denge sola doğru kayarak çözeltiden bir miktar daha  $\text{AgCl}$  çökecek, Le Chatelier ilkesine göre, iyon çarpımı değeri,  $K_{\text{ç}}$  değerine eşit oluncaya kadar çökelek oluşması sürecektir. Ortak iyon ilavesinin etkisi çözeltideki tuzun ( $\text{AgCl}$ ) *çözünürlüğünün düşmesine* neden olacaktır. Bu durumda dengede artık  $[\text{Ag}^+]$  derişiminin  $[\text{Cl}^-]$  derişimine eşit olmadığına ve  $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$  olduğuna dikkat ediniz.

Örnek 16.12 çözünürlük üzerine ortak iyon etkisini göstermektedir.

Verilen bir sıcaklıkta, ortak iyon etkisi sadece bileşiğin çözünürlüğünü azaltır. Bir denge sabiti olan çözünürlük çarpımı, çözeltide diğer başka maddeler (ortak iyon gibi) olsa da sabit kalır.



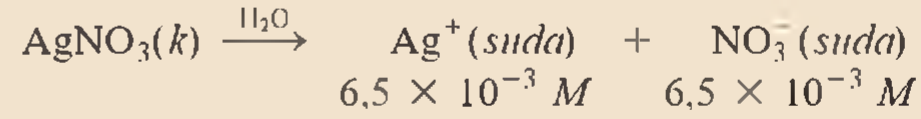
**Örnek 16.12**

Gümmüş klorürün  $6,5 \times 10^{-3} M$  gümmüş nitrat çözeltisindeki çözünürlüğünü (g/L cinsinden) hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Bu bir ortak-iyon sorusudur.  $Ag^+$  iyonu hem az çözünen  $AgCl$  hem de çok çözünen  $AgNO_3$  tarafından çözeltiye sağlanan ortak iyonudur. Unutulmamalıdır ki, ortak iyonun bulunması  $AgCl$ 'ün çözünürlüğünü (g/L cinsinden) etkilemektedir. Ancak  $K_{çç}$  değeri değişmez. Çünkü, bu bir denge sabitidir.

**Çözüm** *Adım 1:* Çözeltideki ilgili türler,  $Ag^+$  iyonları (hem  $AgCl$  hem de  $AgNO_3$ 'den gelmekte) ve  $Cl^-$  iyonlarıdır.  $NO_3^-$  iyonları izleyici iyonlar olup dengede yer almaz.

*Adım 2:*  $AgNO_3$ , kuvvetli bir elektrolit olduğundan suda kolayca çözünerek iyonlarına ayrışır.



$AgNO_3$  çözeltisindeki  $AgCl$ 'ün molar çözünürlüğü  $\zeta$  olsun. Derişimlerdeki değişimi aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

	$AgCl(k) \rightleftharpoons$	$Ag^+(suda)$	$+ Cl^-(suda)$
Başlangıç (M):		$6,5 \times 10^{-3}$	0,00
Değişim (M):	$-s$	$+s$	$+s$
Denge (M):		$(6,5 \times 10^{-3} + s)$	$s$

*Adım 3:*

$$K_{çç} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1,6 \times 10^{-10} = (6,5 \times 10^{-3} + \zeta)(\zeta)$$

$AgCl$  oldukça az çözünen bir bileşik olduğundan ve  $AgNO_3$ 'den gelen  $Ag^+$  iyonları  $AgCl$ 'ün çözünürlüğünü daha da azaltacağından,  $\zeta$  değeri  $6,5 \times 10^{-3}$  değeri ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar çok küçük bir değer olmalıdır. Yaptığımız bu yaklaşımı uyguladığımızda,  $6,5 \times 10^{-3} + \zeta \approx 6,5 \times 10^{-3}$  olur ve böylelikle  $\zeta$  değerini kolayca bulabiliriz.

$$1,6 \times 10^{-10} = (6,5 \times 10^{-3})\zeta$$

$$\zeta = 2,5 \times 10^{-8} M$$

*Adım 4:* Dengede,

$$[Ag^+] = (6,5 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-8}) M \approx 6,5 \times 10^{-3} M$$

$$[Cl^-] = 2,5 \times 10^{-8} M$$

olur ve böylelikle adım 3'de yapmış olduğumuz yaklaşımın geçerli olduğunu görmüş olduk. Tüm  $Cl^-$  iyonları  $AgCl$  tarafından sağlandığından,  $AgNO_3$  çözeltisi içinde çözünen  $AgCl$  miktarda  $Cl^-$  değişimine eşit olup  $2,5 \times 10^{-8} M$ 'dir.  $AgCl$ 'ün mol kütlelerini biliyoruz (143,4 g/mol), Buradan  $AgCl$ 'ün çözünürlüğünü g/L olarak şöyle hesaplayabiliriz:

$$AgCl\text{'nin } AgNO_3 \text{ içerisindeki çözünürlüğü} = \frac{2,5 \times 10^{-8} \text{ mol } AgCl}{1 \text{ L çözl.}} \times \frac{143,4 \text{ g } AgCl}{1 \text{ mol } AgCl}$$

$$= 3,6 \times 10^{-6} \text{ g/L}$$

**Kontrol**  $AgCl$ 'ün saf sudaki çözünürlüğü  $1,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 'dir (Bakınız Örnek 16.9'daki Alıştırma). Ancak  $AgNO_3$  bulunan ortamdaki çözünürlüğü ( $3,6 \times 10^{-6} \text{ g/L}$ ) önemli derecede azalmıştır. Ayrıca, Le Châtelier ilkesini hatırlayarak çözünürlüğün düşeceğini tahmin edebilirsiniz.  $Ag^+$  iyonlarının eklenmesi, çözünürlük dengesini sola kaydıracağından,  $AgCl$ 'ün çözünürlüğünün azalması beklenen bir durumdur.

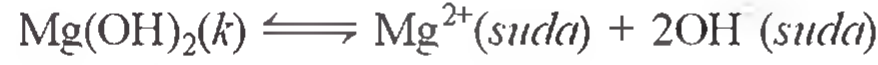
**Alıştırma**  $AgBr$ 'ün a) saf sudaki çözünürlüğünü ve b) 0,0010 M  $NaBr$  içerisindeki çözünürlüğünü g/L cinsinden hesaplayınız?

### Kavramların Değerlendirilmesi

PbI<sub>2</sub>'ün, aşağıda verilen çözelti çiftlerinden hangisinde daha çok çözüneceğini belirleyiniz: (a) NaClO<sub>3</sub>(suda) veya NaI (suda). (b) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(suda) veya Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(suda).

## 16.9 pH ve Çözünürlük

Pek çok maddenin çözünürlüğü çözeltinin pH'sına da bağlıdır. Magnezyum hidroksitinin çözünürlük dengesini düşünelim:



Örneğin, OH<sup>-</sup> iyonlarının ilavesi pH'yı artırır ve dengeyi sağdan sola doğru kaydırır. Böylece Mg(OH)<sub>2</sub>'in çözünürlüğü düşer (Bu ortak iyon etkisinin başka bir örneğidir.). Diğer taraftan, H<sup>+</sup> iyonlarının ilavesi pH'yı düşürür ve dengeyi soldan sağa doğru kaydırır. Bu durumda Mg(OH)<sub>2</sub>'in çözünürlüğü artar. Buna göre, az çözünen bazlar asidik çözeltiye çözünme eğilimi gösterirler. Benzer şekilde çözünmeyen asitler de bazik çözeltiye çözünme eğilimi gösterirler.

Mg(OH)<sub>2</sub>'in çözünürlüğüne pH'nın nicel etkisini araştırmak için önce doygun Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltisinin pH'sını hesaplayalım.  $K_{\text{çç}}$ 'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$K_{\text{çç}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-11}$$

Mg(OH)<sub>2</sub>'in molar çözünürlüğü  $\zeta$  olsun. Örnek 16.9'daki yolu izleyerek,

$$K_{\text{çç}} = (\zeta)(2\zeta)^2 = 4\zeta^3$$

$$4\zeta^3 = 1,2 \times 10^{-11}$$

$$\zeta^3 = 3,0 \times 10^{-12}$$

$$\zeta = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

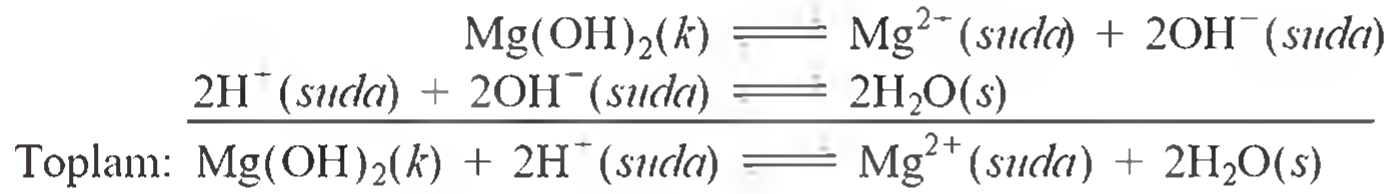
bulunur. Buna göre dengede:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 1,4 \times 10^{-4} \text{ M} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,8 \times 10^{-4}) = 3,55$$

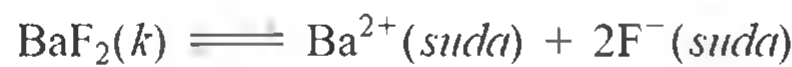
$$\text{pH} = 14,00 - 3,55 = 10,45$$

Buna göre, pH değeri 10,45'den daha küçük bir ortamda, Mg(OH)<sub>2</sub>'in çözünürlüğü artar.  $K_{\text{su}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  eşitliğinden beklendiği gibi daha düşük pH daha yüksek [H<sup>+</sup>] ve daha düşük [OH<sup>-</sup>] anlamına gelir. Sonuç olarak [OH<sup>-</sup>] azalacağından denge eşitliğini korumak için daha çok Mg(OH)<sub>2</sub> çözünerek [Mg<sup>2+</sup>] artar. Çözünme süreci ve fazladan ilave edilen H<sup>+</sup> iyonlarının etkisi aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Ortamın pH'sı 10,45'den daha büyük olduğunda, [OH<sup>-</sup>] daha yüksek olur ve Mg(OH)<sub>2</sub> çözünürlüğü (OH<sup>-</sup>)'in ortak iyon etkisinden dolayı azalır.

pH, bazik bir anyon içeren tuzların çözünürlüğünü de etkiler. Örneğin, BaF<sub>2</sub>'ün çözünürlük dengesini ele alalım.



ve

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2$$



Mg(OH)<sub>2</sub>, içeren magnezyum sütü asit sindirim gücünü tedavide kullanılır.

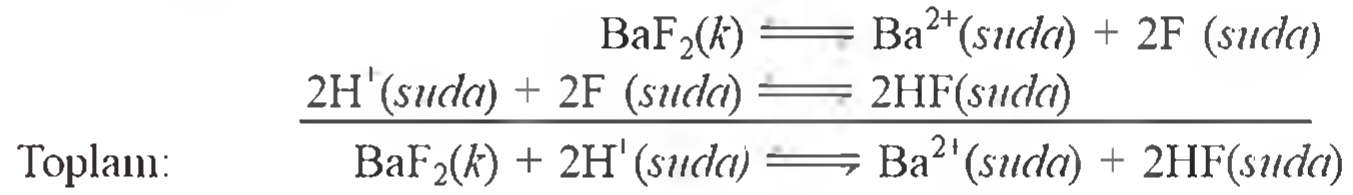


HF zayıf bir asit olduğundan onun eşlenik bazı,  $F^-$ ,  $H^+$  iyonuyla etkileşir.

Asidik bir ortamda var olan yüksek  $[H^+]$  derişimi aşağıdaki dengeyi soldan sağa doğru kaydıracaktır:



Buna göre  $[F^-]$  azalırken denge durumunu korumak için  $[Ba^{2+}]$  derişimi artmalıdır. Böylece, daha fazla  $BaF_2$  çözünür. Çözünme süreci ve  $BaF_2$ 'ün çözünürlüğüne pH'nın etkisi aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Hidroliz olmayan anyonları içeren tuzların çözünürlükleri ise pH'dan etkilenmez. Böyle anyonlara örnekler şunlardır:  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ve  $I^-$ .

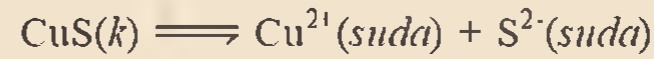
Örnek 16.13 ve 16.14, pH'nın çözünürlük üzerine etkisiyle ilgilidir.

### Örnek 16.13

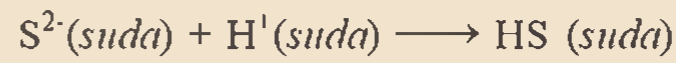
Aşağıdaki bileşiklerden hangisi asidik çözeltide suda çözüldüğünden daha çok çözünür? (a)  $CuS$ , (b)  $AgCl$ , (c)  $PbSO_4$

**İzlenecek Yol** Her durumda, tuzun katyon ve anyonlarına ayrışma tepkimesini yazınız. Katyon pozitif yüklü olduğu için  $H^+$  ile tepkimeye girmeyecektir. Anyon eğer sadece zayıf bir asidin eşlenik bazı ise protonla tepkimeye girecektir. Peki, anyonun uzaklaştırılması tuzun çözünürlüğünü nasıl etkileyecektir?

**Çözüm** (a)  $CuS$ 'ün çözünürlük dengesi şöyle yazılır.

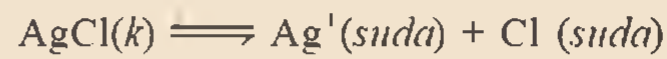


Sülfür iyonu zayıf asit  $HS^-$  nin eşlenik bazıdır. Bu nedenle  $S^{2-}$  iyonu  $H^+$  iyonuyla aşağıdaki gibi tepkimeye girer:



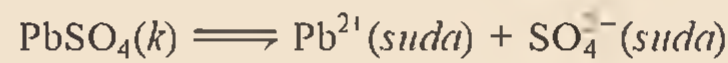
Bu tepkime  $S^{2-}$  iyonlarını çözünürlük dengesinden uzaklaştırır. Le Châtelier ilkesine göre uzaklaşan  $S^{2-}$  iyonlarının yerine yenisinin gelmesi için denge sağa kayacaktır. Böylece,  $CuS$ 'ün çözünürlüğü artacaktır.

(b) Çözünürlük dengesi:



$Cl^-$  iyonları kuvvetli bir asit olan  $HCl$ 'nin eşlenik bazı olduğu için,  $AgCl$ 'ün çözünürlüğü bir asit çözeltisi tarafından etkilenmeyecektir.

(c)  $PbSO_4$ 'ün çözünürlük dengesi,



Sülfat iyonu  $HSO_4^-$  zayıf asitinin bir anyonu olduğundan, zayıf bir bazdır. Buna göre  $SO_4^{2-}$  iyon  $H^+$  iyonu ile aşağıda verildiği gibi tepkimeye girer:



Bu tepkime çözünürlük dengesindeki  $SO_4^{2-}$  iyonlarını uzaklaştırır. Le Chatelier ilkesine göre uzaklaşan  $SO_4^{2-}$  iyonlarının yerine denge sağa kayarak yenileri gelir. Böylece  $PbSO_4$  çözünürlüğü artmış olur.

**Alıştırma** Bir asidik çözeltide yandaki bileşiklerin çözünürlüğü artar mı?

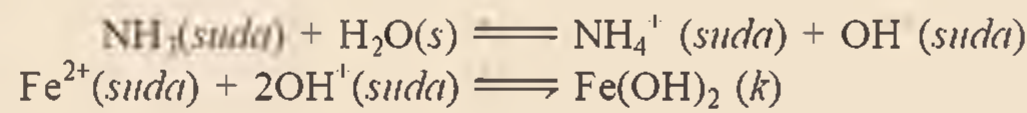
(a)  $Ca(OH)_2$ , (b)  $Mg_3(PO_4)_2$ , (c)  $PbBr_2$

**Örnek 16.14**

0.0030 M FeCl<sub>2</sub> çözeltisinden demir (II) hidroksitin çökmeye başlaması için gerekli sulu amonyak çözeltisinin derişimini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Çözeltiden demir (II) hidroksitin çökmesi için  $[Fe^{2+}][OH^-]^2$  çarpımının  $K_{çç}$ 'den büyük olması gerekir. Önce, bilinen  $[Fe^{2+}]$  ve Çizelge 16.2'deki  $K_{çç}$ 'den  $[OH^-]$  derişimini hesaplarız. Bu Fe(OH)<sub>2</sub>'in doygun çözeltisindeki OH<sup>-</sup> derişimidir. Daha sonra, OH<sup>-</sup> iyonlarının bu derişimini sağlayacak NH<sub>3</sub> derişimini hesaplarız. Son olarak, hesaplanan değerden daha büyük NH<sub>3</sub> derişimi çözeltiyi aşırı doymuş yapacağından, bu derişim Fe(OH)<sub>2</sub> çökmesini başlatacaktır.

**Çözüm** NH<sub>3</sub> suyla OH<sup>-</sup> iyonlarını oluşturmak üzere tepkimeye girerken Fe<sup>2+</sup> iyonları da Fe(OH)<sub>2</sub> oluşturmak için OH<sup>-</sup> ile tepkimeye girer. İlgili dengeler şöyledir:



Önce, Fe(OH)<sub>2</sub> bileşimini çökmeye başlatacak OH<sup>-</sup> derişimini buluruz. Bunu için,

$$K_{çç} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

yazabiliriz. FeCl<sub>2</sub> kuvvetli bir elektrolit olduğu için  $[Fe^{2+}] = 0.0030 M$  yazılabilir ve OH<sup>-</sup> şöyle hesaplanır:

$$[OH^-]^2 = \frac{1.6 \times 10^{-14}}{0.0030} = 5.3 \times 10^{-12}$$

$$[OH^-] = 2.3 \times 10^{-6} M$$

Sonra,  $2.3 \times 10^{-6} M$ 'lık OH<sup>-</sup> iyonlarını sağlayacak olan NH<sub>3</sub> derişimini hesaplarız. NH<sub>3</sub>'ın başlangıç derişimi (mol/L),  $x$  olsun. NH<sub>3</sub>'ın iyonlaşmasından oluşan derişimlerindeki değişimler aşağıdaki gibi olur:

	NH <sub>3</sub> (suda)	+ H <sub>2</sub> O(s)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (suda)	+ OH <sup>-</sup> (suda)
Başlangıç (M):	$x$		0.00	0.00
Değişim (M):	$-2.3 \times 10^{-6}$		$+2.3 \times 10^{-6}$	$+2.3 \times 10^{-6}$
Denge (M):	$(x - 2.3 \times 10^{-6})$		$2.3 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-6}$

Denge derişimlerini iyonlaşma sabitinde yerine koyarsak (Çizelge 15.4'e bakınız):

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2.3 \times 10^{-6})(2.3 \times 10^{-6})}{(x - 2.3 \times 10^{-6})}$$

Yukarıdaki eşitlikten  $x$ 'i çözdüğümüzde aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$x = 2.6 \times 10^{-6} M$$

Böylece Fe(OH)<sub>2</sub>'in çökmesini balatacak NH<sub>3</sub> derişimi  $2.6 \times 10^{-6} M$ 'dan biraz daha büyük olmalıdır.

**Alıştırma** 2.0 mL 0.60 M NH<sub>3</sub> çözeltisi 1.0 L'lük  $1.0 \times 10^{-3} M$  ZnSO<sub>4</sub> çözeltisine ilave edilirse bir çökmenin olup olmayacağını hesapla gösteriniz.

**Benzer problem:** 16.76.

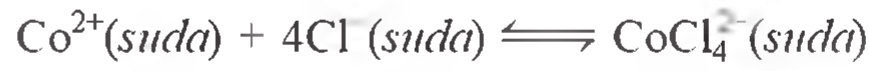


## 16.10 Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük

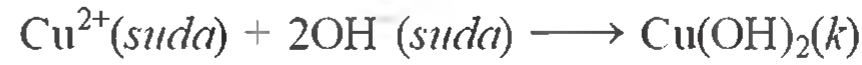
Lewis asit ve bazları Kesim 15.12'de anlatılmıştır.

Bir metal katyonunun bir Lewis bazına bağlandığı Lewis asit-baz tepkimeleri kompleks iyonların oluşumuyla sonuçlanır. Böylece, **kompleks iyonu**, bir veya daha fazla moleküle ya da iyonla bağlanmış merkezi bir metal katyonunu içeren iyon, olarak tanımlanabilir. Kompleks iyonlar pek çok kimyasal ve biyolojik olaylar açısından çok önemlidir. Burada, kompleks iyon oluşumunun çözünürlük üzerine etkisi incelenecektir. Bölüm 23'de kompleks iyon kimyasını daha detaylı olarak tartışacağız.

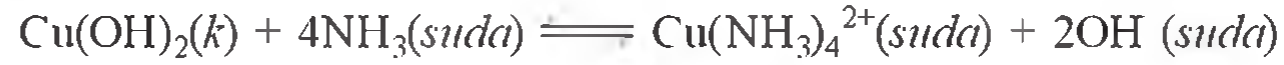
Tam dolu olmayan *d* orbitallerine sahip olduklarından, geçiş metalleri kompleks oluşturmada özel bir eğilime sahiptirler. Bu özellik onların, elektron verici olarak veya Lewis bazı olarak davranan iyonlar veya moleküllerle tepkimelerde Lewis asidi olarak davranmalarını sağlar. Örneğin, kobalt(II) klorürün bir çözeltisi  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  iyonlarının varlığından dolayı pembe renklidir (Şekil 16.10). HCl ilave edildiği zaman  $\text{CoCl}_4^{2-}$  kompleks iyonunun oluşumundan dolayı çözeltinin rengi maviye döner:



Bakır(II) sülfat, ( $\text{CuSO}_4$ ), mavi bir çözelti oluşturarak suda çözünür. Bu renkten hidrate olmuş bakır(II) iyonları sorumludur. Pek çok diğer sülfatlar örneğin,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , reksizdirler. Bir  $\text{CuSO}_4$  çözeltisine birkaç damla derişik amonyak çözeltisi ilavesi açık mavi bir çökeleğin yani bakır(II) hidroksit'in oluşumuna sebep olur:



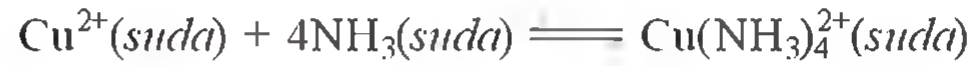
Yukarıdaki bu tepkimede  $\text{OH}^{-}$  iyonları amonyak çözeltisinden sağlanır. Eğer daha fazla  $\text{NH}_3$  ilave edilirse, bu mavi çökelek yani  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  çökeleği, koyu-mavi  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleks iyonunun oluşumundan dolayı tekrar çözünür (Şekil 16.11):



Buna göre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'in çözünürlüğünü  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleks iyonunun oluşumu artırır.

Bir metal iyonunun belirli bir kompleks iyonu oluşturma eğiliminin ölçütlerinden biri, **kompleks iyonun oluşumu için denge sabiti**'dir. Bu denge sabiti **oluşum sabiti** ( $K_{\text{ol}}$ ) veya **kararlılık sabiti** olarak da adlandırılır. Daha büyük  $K_{\text{ol}}$  değeri daha kararlı kompleks iyonu demektir. Çizelge 16.4 kompleks iyonlarının bir kısmının oluşum sabitlerini gösterir.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleks iyonunun oluşumu,



**Şekil 16.10** Sol: Sulu kobalt (II) klorür çözeltisi. Pembe renk,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  oluşumundan kaynaklanmaktadır. Sağ: HCl çözeltisi eklendikten sonra,  $\text{CoCl}_4^{2-}$  kompleks iyonu oluşumundan dolayı, çözeltinin rengi maviye döner.





**Şekil 16.11** Sol: Bakır (II) sülfatın sudaki çözeltisi. Orta: Birkaç damla derişik sulu amonyak çözeltisi damlatıldıktan sonra, açık-mavi  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  çökeleği oluşur. Sağ: Daha fazla derişik sulu amonyak çözeltisi eklendiğinde ise,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  çökeleği çözünerek, koyu-mavi  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleks iyonunu oluşturur.

tepkimesiyle ifade edilebilir. Oluşum sabiti,

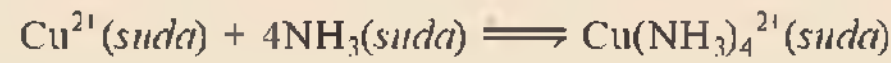
$$K_{ol} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,0 \times 10^{13}$$

Buna göre  $K_{ol}$  değerinin çok büyük olması, kompleks iyonun çözeltide oldukça kararlı olduğunu ve dengedeki bakır(II) iyonlarının çok düşük derişimde olduğunu gösterir.

### Örnek 16.15

1L'lik 1.20 M  $\text{NH}_3$  çözeltisine 0.20 mol  $\text{CuSO}_4$  ilave ediliyor. Dengedeki,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının derişimini nedir?

**İzlenecek Yol**  $\text{NH}_3$  çözeltisine,  $\text{CuSO}_4$  eklenmesi kompleks iyon oluşumuna neden olur;



(Devamı)

### Çizelge 16.4

25°C'de, Bazı Kompleks İyonların Sulu Çözeltideki Oluşum Sabitleri

Kompleks İyon	Denge İfadesi	Oluşum Sabiti ( $K_{ol}$ )
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,5 \times 10^7$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \times 10^{21}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$1,0 \times 10^{25}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,0 \times 10^{13}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$7,1 \times 10^{16}$
$\text{CdI}_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	$2,0 \times 10^6$
$\text{HgCl}_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	$1,7 \times 10^{16}$
$\text{HgI}_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	$2,0 \times 10^{30}$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2,5 \times 10^{41}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$5,0 \times 10^{31}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,9 \times 10^9$



Çizelge 16.4'den, bu tepkimenin oluşum sabitinin ( $K_{ol}$ ) çok büyük olduğunu görebiliriz. Buna göre, tepkime büyük oranda sağa kayacaktır ve dengedeki  $\text{Cu}^{2+}$  derişimi çok az miktarda kalacaktır. İyi bir tahminle, neredeyse tüm çözünmüş  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleksine dönüşecektir. 0.20 mol  $\text{Cu}^{2+}$  ile kaç mol  $\text{NH}_3$  tepkimeye girecektir? Kaç mol  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleksi oluşacaktır? Denge, çok az miktarda  $\text{Cu}^{2+}$  kalacaktır.  $K_{ol}$  denge eşitliğini, dengedeki  $[\text{Cu}^{2+}]$  derişimini bulmak için kuralım.

**Çözüm** Kompleks iyonu oluşturmak için tüketilen  $\text{NH}_3$  miktarı,  $4 \times 0.20$  mol ya da 0.80 mol'dür. (Dikkat ediniz, başlangıçta çözeltide 0.20 mol  $\text{Cu}^{2+}$  vardır ve bir  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun kompleks oluşturması için dört  $\text{NH}_3$  molekülüne ihtiyaç vardır.) Buna göre, dengedeki  $\text{NH}_3$  derişimi  $(1.20 - 0.80)$  mol/L ya da 0.40 M olur;  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ise  $\text{Cu}^{2+}$  nin başlangıç derişimi ile aynı ve 0.20 mol/L yani 0.20 M olur.  $[\text{Cu}^{2+}]$  ile  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  iyonları 1:1 oranındadır.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  geriye doğru çok az ayrıştığından, dengedeki  $\text{Cu}^{2+}$  derişimine  $x$  dersek;

$$K_{ol} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$5.0 \times 10^{13} = \frac{0.20}{x(0.40)^4}$$

Buradan  $x$  değerini çözer ve çözeltinin 1.0 L olduğunu hatırlarsak:

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-13} \text{ M bulunur.}$$

**Kontrol** 0.2 M ile karşılaştırıldığında, dengedeki  $[\text{Cu}^{2+}]$  miktarı çok küçük çıkmıştır. Bu da yapmış olduğumuz yaklaşımı doğrulamaktadır.

**Alıştırma** Eğer 2.50 g  $\text{CuSO}_4$  bileşiği 0.30 M'lık  $9.0 \times 10^2$  mL  $\text{NH}_3$  içerisinde çözülürse  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ve  $\text{NH}_3$  türlerinin dengedeki derişimleri ne olur?

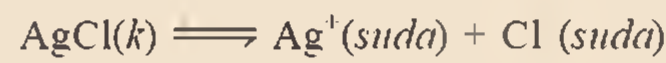
Berzer problem: 16.79.

Aşağıdaki Örnek 16.6'da gösterildiği gibi, kompleks iyon oluşumunun etkisi genel olarak bir maddenin çözünürlüğünü artırmaktır.

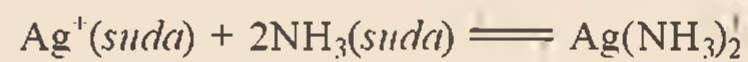
### Örnek 16.16

$\text{AgCl}$ 'ün 1.0 M  $\text{NH}_3$ 'daki molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

**İzlenecek Yol**  $\text{AgCl}$  suda çok az çözünebilir.



$\text{Ag}^+$  iyonları  $\text{NH}_3$  ile kompleks iyon oluşturur. (bkz. Çizelge 16.4)

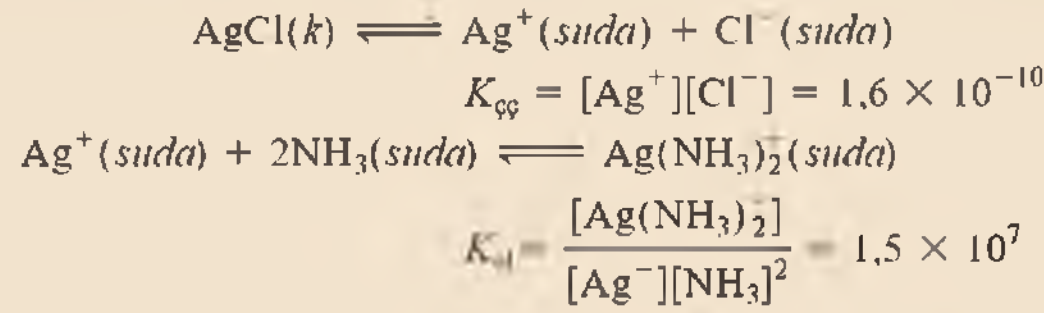


Bu iki dengeyi birleştirerek net denge tepkimesini elde edebiliriz.

**Çözüm** Adım 1. Başlangıçta çözeltideki türler  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları ve  $\text{NH}_3$ 'tür.  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{NH}_3$  arasındaki tepkimeden  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  kompleks-iyonu oluşur.

(Devamı)

Adım 2: Denge tepkimeleri şöyledir:



Toplam tepkimenin denge sabiti  $K$ , tek tek tepkimelerin denge sabitlerinin çarpımıdır (bak Kesim 14.2):

$$\begin{aligned}K &= K_{\text{çç}}K_{\text{ol}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \\ &= (1,6 \times 10^{-10})(1,5 \times 10^7) \\ &= 2,4 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

$\text{AgCl}$ 'ün molar çözünürlüğünü (mol/L)  $\zeta$  olarak alalım. Kompleks -iyon oluşumu sürecinde derişimlerdeki değışimleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

	$\text{AgCl}(k) + 2\text{NH}_3(suda) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(suda) + \text{Cl}^-(suda)$		
Başlangıç (M):	1,0	0,0	0,0
Değişim (M):	$-\zeta$	$-2\zeta$	$+\zeta$
Denge (M):	$(1,0 - 2\zeta)$	$\zeta$	$\zeta$

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  için oluşum sabiti oldukça büyük olup gümüş iyonlarının çoğu kompleks içindedir. Amonyak yokken dengede  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ 'dir. Ancak, kompleks iyon oluşumu sonucu,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-]$  yazabiliriz.

Adım 3:

$$\begin{aligned}K &= \frac{(\zeta)(\zeta)}{(1,0 - 2\zeta)^2} \\ 2,4 \times 10^{-3} &= \frac{\zeta^2}{(1,0 - 2\zeta)^2}\end{aligned}$$

Her iki tarafın kare kökünü alarak, aşağıdaki sonucu elde ederiz.

$$\begin{aligned}0,049 &= \frac{\zeta}{1,0 - 2\zeta} \\ \zeta &= 0,045 \text{ M}\end{aligned}$$

Adım 4: Dengede 1 L'lik 1,0 M  $\text{NH}_3$  çözeltisinde 0,045 mol  $\text{AgCl}$  çözünür.

**Kontrol** Saf suda  $\text{AgCl}$ 'ün molar çözünürlüğü  $1,3 \times 10^{-5}$  M'dir. Buna göre,  $\text{AgCl}$ 'ün çözünürlüğü  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  iyonunun oluşumu ile artmıştır.

**Alıştırma** 1,0 M'lık  $\text{NH}_3$  çözeltisinde  $\text{AgBr}$ 'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

Benzer problem: 16.82.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıda verilen bileşiklerden hangisi suya ilave edildiğinde  $\text{CdS}$ 'ün çözünürlüğünü artırır? (a)  $\text{LiNO}_3$ , (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (c)  $\text{KCN}$ , (d)  $\text{NaClO}_3$

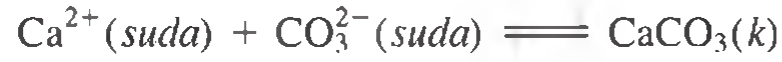


## Bir Yumurta Kabuğu Nasıl Oluşur?

**B**ir tavuk yumurtası kabuğunun oluşumu, doğal bir çökeltme olayına verilebilecek bütüleyici bir örnektir.

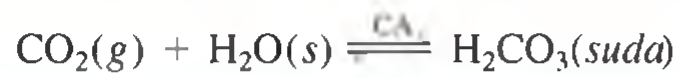
Yumurta kabuğu ortalama 5 g gelir ve bunun % 40'ı kalsiyumdur. Bir yumurta kabuğundaki kalsiyumun büyük bir kısmı 16 saatlik bir zamanda oluşur. Bu durum kalsiyumun saate 125 mg civarında bir hızla biriktiği anlamına gelir. Gerçekte, hiçbir tavuk bu talebi karşılayacak hızda kalsiyum tüketemez. Bu kalsiyumu, yumurta kabuğunun oluşumu için büyük kalsiyum rezervine sahip olan tavuğun uzun kemiklerindeki özel kemik kitleleri sağlar. [Kemik inorganik kalsiyum bileşeni, az çözünen bir bileşik olan kalsiyum fosfattır,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .] Eğer bir tavuk düşük kalsiyum içeren yemlerle beslenirse, yumurta kabukları gittikçe inceler ve bir yumurtayı oluşturmak için kemikteki toplam kalsiyum miktarının %10'unu harcamak zorunda kalabilir! Sürekli kalsiyum yönünden düşük gıda verilirse, sonunda yumurta üretimini durur.

Yumurta kabukları önemli ölçüde, kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ ) bir kristal şekli olan kalsitten ibarettir. Yumurta kabuğunun ham maddeleri olan  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları kabuk bezesine kan vasıtasıyla taşınırlar. Kalsifikasyon olayı bir çökeltme tepkimesidir:

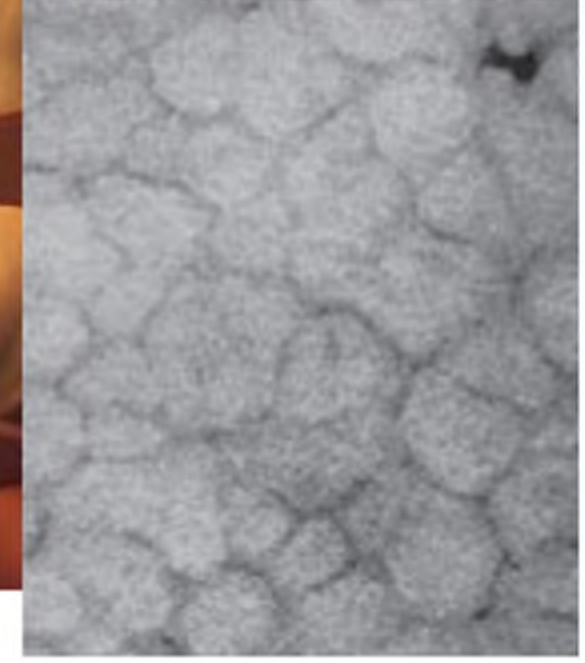


Kanda, serbest  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları proteinlere bağlı kalsiyum iyonlarıyla denge halindedirler. Serbest iyonlar kabuk bezesi tarafından tutulurken, eksilen kalsiyum proteine bağlı kalsiyumun ayrışması ile karşılanır.

Yumurta kabuğu oluşumu için gerekli karbonat iyonları metabolitik bir yan üründür. Metabolizma esnasında üretilen karbon dioksit, karbonik anhidraz enzimi (CA) tarafından karbonik aside ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) dönüştürülür:

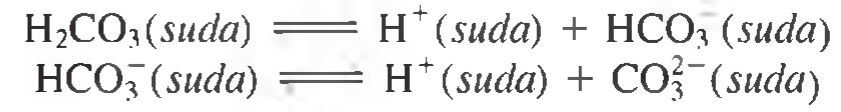


Tavuk yumurtası



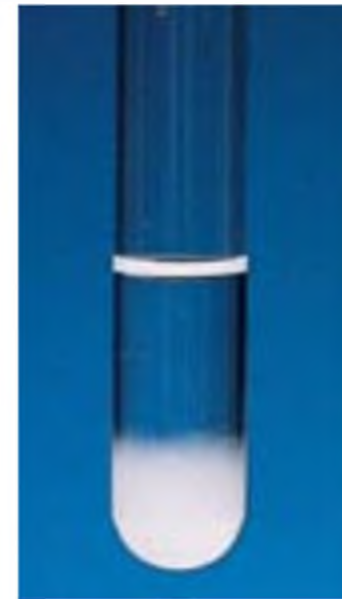
Bir yumurta kabuğunun kalsit sütunlarını gösteren X-ışını mikroskop görüntüsü

Karbonik asit karbonat iyonlarına adım adım iyonlaşır:

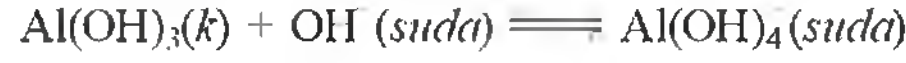


Tavuklar terlemezler ve bu nedenle kendilerini serinletmek için hızlı hızlı solumaları gerekir. Bu hızlı hızlı soluma ile tavuk bedeninden normal solumaya göre daha çok karbon dioksit atılır. Le Chatelier prensibine göre, soluma ile yukarıdaki  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$  dengesi sağdan sola doğru kayacaktır. Böylece, çözeltideki  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları derişimini düşerken yumurta kabukları inceleyecektir. Bu sorunun bir çaresi, sıcak havalarda tavuklara içmeleri için karbonatlı su vermektir. Suda çözülmüş  $\text{CO}_2$  tavuğun vücut sıvılarına  $\text{CO}_2$  sağlar ve  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$  dengesini sağa doğru kaydırır.

**Şekil 16.12** Soldan sağa:  $\text{NaCl}$  çözeltisine  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi eklendiğinde  $\text{AgCl}$  çökeleğinin oluşumu.  $\text{AgCl}$  çökeleğinin  $\text{NH}_3$  ilavesiyle  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  oluşumuyla çözünmesi.



Son olarak, hem asit ve hem de bazlarla tepkimeye girebilen ve *amfoterik hidroksitler* olarak adlandırılan bir hidroksit sınıfının olduğunu belirtelim. Örneğin,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  ve  $\text{Cd(OH)}_2$  bu tür hidroksitlerdendir.  $\text{Al(OH)}_3$  asit ve bazlarla aşağıdaki gibi tepkimeye girer:



Bazık bir ortamda  $\text{Al(OH)}_3$ 'ün çözünürlüğündeki artma,  $\text{Al(OH)}_3$ 'ün Lewis asidi ve  $\text{OH}^-$  in Lewis bazı olarak etkimesiyle  $\text{Al(OH)}_4^-$  kompleks iyonunun oluşumu sonucudur. Diğer amfoterik hidroksitler de benzer şekilde davranır.

Tüm amfoter hidroksitler az çözünen bileşiklerdir.

## 16.11 Çözünürlük Çarpımı İlkesinin Nitel Analize Uygulanması

Kesim 4.6'da bilinmeyen bir numunedeki iyon miktarını tayin ettiğimiz gravimetrik analiz yöntemini inceledik. Burada kısaca nitel analizi tartışacağız ve çözelti içindeki iyon türlerini belirlemeyi tartışacağız. Aşağıda anlatılacağı gibi bu bölümde katyonların nitel analizi üzerinde duracağız.

Sulu çözeltide kolayca analizi yapılabilen, çok bilinen 20 kadar katyon vardır. Bu katyonları, az çözünen tuzlarının çözünürlük çarpımlarına göre beş gruba ayırabiliriz (Çizelge 16.5). İçeriği bilinmeyen bir çözelti bu katyonlardan hiçbirini ya da 20 iyonun tümünü de içerebilir. Buna göre bu iyonları 5 gruba ayırıp analizi siste-

Çözünürlük çarpımlarını temel alan Çizelge 16.5'deki grupları, elementlerin elektron dizilişlerini esas alan periyodik cetveldeki gruplarla karıştırmayınız.

**Çizelge 16.5**

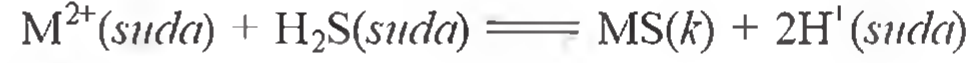
**Katyonların Çeşitli Çöktürücülerle Çökeltme Tepkimelerine Göre Gruplandırılması**

Grup	Katyon	Çöktürücü Reaktifler	Az Çözünen Bileşik	$K_{\text{çç}}$
1	$\text{Ag}^+$ $\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$	HCl ↓	$\text{AgCl}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ $\text{PbCl}_2$	$1,6 \times 10^{-10}$ $3,5 \times 10^{-18}$ $2,4 \times 10^{-4}$
2	$\text{Bi}^{3+}$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Sn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ asit çözeltisinde ↓	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ $\text{CdS}$ $\text{CuS}$ $\text{SnS}$	$1,6 \times 10^{-72}$ $8,0 \times 10^{-28}$ $6,0 \times 10^{-37}$ $1,0 \times 10^{-26}$
3	$\text{Al}^{3+}$ $\text{Co}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Fe}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ bazık çözeltide ↓	$\text{Al(OH)}_3$ $\text{CoS}$ $\text{Cr(OH)}_3$ $\text{FeS}$ $\text{MnS}$ $\text{NiS}$ $\text{ZnS}$	$1,8 \times 10^{-33}$ $4,0 \times 10^{-21}$ $3,0 \times 10^{-29}$ $6,0 \times 10^{-19}$ $3,0 \times 10^{-14}$ $1,4 \times 10^{-24}$ $3,0 \times 10^{-23}$
4	$\text{Ba}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Sr}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ↓	$\text{BaCO}_3$ $\text{CaCO}_3$ $\text{SrCO}_3$	$8,1 \times 10^{-9}$ $8,7 \times 10^{-9}$ $1,6 \times 10^{-9}$
5	$\text{K}^+$ $\text{Na}^+$ $\text{NH}_4^+$	Çöktürücü reaktifi yok	yok yok yok	



matik olarak 1. gruptan 5. gruba kadar sürdürmeliyiz. Bilinmeyen bir çözeltiye eklenen çöktürücü ile bu 20 iyonu ayırmak için genel yönteme bakalım.

- **1. Grup Katyonlar:** Bilinmeyen çözeltiye seyreltik HCl eklendiğinde, sadece  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları çözünmeyen klorürler halinde çökerler. Klorürleri çözünür olan diğer iyonlar, çözeltide kalırlar.
- **2. Grup Katyonlar:** Klorürleri halinde çökenler süzmeyle ayrıldıktan sonra, kalan çözelti hidrojen sülfür ile asidik ortamda etkileştirilir. Bu şartlarda, çözeltideki  $\text{S}^{2-}$  iyonu derişimi ihmal edilebilir. Buna göre metal sülfürlerin çökme tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu çözeltiye asit ilavesi, yukarıdaki dengeyi sola kaydırır. Böylece sadece en az çözünen metal sülfürler, yani  $K_{\text{çç}}$  değerleri son derece küçük olanlar, çökecektir. Bunlar  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$  ve  $\text{SnS}$ 'dir (bak Çizelge 16.5).

- **3. Grup Katyonlar:** Bu adımda, yukarıdaki çözeltiyi bazık yapmak için sodyum hidroksit ilave edilir. Bazık çözelti içinde, yukarıda verilen denge sağa kayar. Bu durumda çözünürlüğü daha büyük olan sülfürler ( $\text{CoS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{NiS}$  ve  $\text{ZnS}$ ) hemen çöker.  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$  iyonları, sülfürleri olarak çökmekten ziyade, hidroksitleri çok az çözündüğü için genellikle hidroksitleri  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ve  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  olarak çökerler. Çözünmeyen sülfürler ve hidroksitleri ayırmak için çözelti süzülür ve süzüntü 4. Grup katyon analizine saklanır.
- **4. Grup Katyonlar:** Çözeltiden bütün gruplar yani 1., 2., ve 3. grup katyonlar süzülerek uzaklaştırıldıktan sonra,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Sr}^{2+}$  iyonlarını  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , ve  $\text{SrCO}_3$  olarak çöktürmek için bazık çözeltiye sodyum karbonat ilave edilir. Bu çökelekler de çözeltiden süzülerek ayrılır.
- **5. Grup Katyonlar:** 4. Gruptan kalan süzüntüde geriye kalması muhtemel katyonlar  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{NH}_4^+$  iyonlarıdır.  $\text{NH}_4^+$  varlığı sodyum hidroksit ilavesiyle belirlenebilir:



Yukarıdaki tepkimede açığa çıkan amonyak gazı hem kendine özgü kokusuyla hem de çözelti üzerinde bir parça ıslak kırmızı turnosol kağıdı tutulduğunda (temas ettirmekle değil) kağıdı maviye çevirmesiyle belirlenir.  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının varlığı genellikle alev testi yapılarak doğrulanır. Bunun için bir parça platin tel seçilir (çünkü platin merttir) ve platin tel çözeltiyle ıslatılır, Bunsen bekinin alevi üzerinde tutulur. Bu şekilde yapılan deneyde her bir metal iyonu kendine özgü renk verir. Örneğin,  $\text{Na}^+$  iyonları tarafından yayılan renk sarı,  $\text{K}^+$  iyonlarının mor ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının yeşildir (Şekil 16.13).

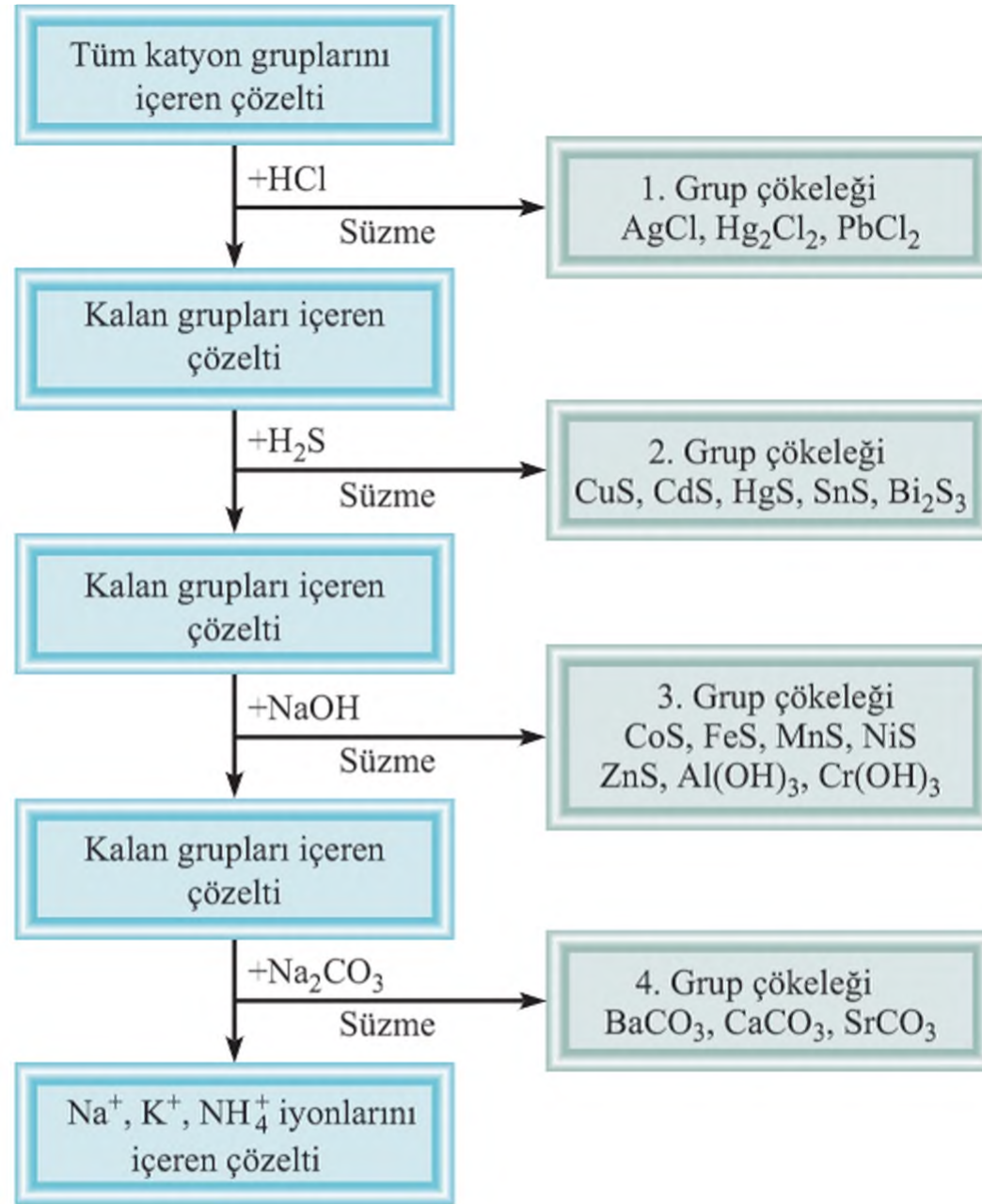
3. Grupta NaOH ve 4.grupta  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmiş olduğundan  $\text{Na}^+$  iyonları için alev testi orijinal çözelti kullanılarak yapılır.

Katyonların nitel analizlerinde ayırmayı içeren akış şeması Şekil 16.14'de özetlenmiştir.

Nitel analizde iki noktaya dikkat edilmelidir. Birincisi, metal iyonlarının gruplara ayrılması mümkün olan en iyi seçicilikte olmalıdır. Başka bir ifadeyle, çöktürücü olarak eklenen anyonlar en az sayıda katyonu çöktürmelidir. Yani çöktürücü sınırlı sayıda katyona özgü olmalıdır. Örnek olarak 1. grupta yer alan bütün katyonlar da tıpkı 2. ve 3. gruplar gibi çözünmeyen sülfür çökelekleri oluşturduğundan, eğer çözelti en başta  $\text{H}_2\text{S}$  ile muamele edilseydi, çözeltide yedi değişik sülfür çökebilirdi (1. Grup ve 2. Grup sülfürler). Bu durum ayırmayı güçleştireceğinden, arzu edilmeyen bir işlemdir. İkincisi, katyonları ayırma işlemi her bir basamakta mümkün olduğunca tam olarak yapılmalıdır. Örneğin, katyon içeriği bilinmeyen bir çözeltiye 1. Grup katyonlarının tümünü ayırmak için yeteri kadar HCl ilave etmezsek, tam olarak ayrılmayan 1. Grup katyonları süzüntüyle 2. Gruba geçer ve bu grup katyonlarıyla beraber çözünmeyen sülfürler olarak çökerler. Bu durum kimyasal analizlerin diğer basamaklarında girişimlere neden olur ve yanlış sonuçlar bulmamıza yol açar.



Şekil 16.13 Soldan sağa: lityum, sodium, potasyum ve bakırın alev renkleri.



Şekil 16.14 Nitel analiz ile kasyonların ayrılması için akış şeması.

## Anahtar Eşitlikler

$$pK_a = -\log K_a \quad (16.3)$$

$pK_a$ 'nın tanımı.

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \quad (16.4)$$

Henderson-Hasselbalch eşitliği.



## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Ortak iyon etkisi bir zayıf asidin veya bir zayıf bazın iyonlaşmasını bastırma eğilimindedir. Bu durum Le Châtelier prensibiyle açıklanabilir.
2. Bir tampon çözelti, bir zayıf asit ve onun zayıf eşlenik bazından (bir tuz tarafından sağlanır) ya da bir zayıf baz ve onun zayıf eşlenik asitinden oluşur. Tampon çözeltiye küçük bir miktar asit ya da baz ilavesi durumunda çözeltinin pH'sı neredeyse aynı kalır. Tampon sistemleri vücut sıvılarının pH'sını korumak için hayati bir rol oynar.
3. Asit-baz titrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH'sı, nötrleşme sonucu oluşan tuzun hidrolizine bağlıdır. Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH'sı 7'dir; zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH'sı 7'den daha büyüktür; kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonlarında ise eşdeğerlik noktası pH'sı 7'den daha küçüktür. Asit-baz indikatörleri, nötrleşme tepkimelerinde dönüm noktasında renk değiştiren zayıf organik asitler ya da bazlardır.
4. Asit-baz indikatörleri bir asit baz nötralizasyon tepkimesinde eşdeğerlik noktası yakınında renk değiştiren zayıf organik asitler veya bazlardır.
5. Çözünürlük çarpımı ( $K_{çç}$ ), çözünmemiş bir katı ve çözeltideki iyonları arasındaki dengeyi belirtir. Çözünürlük  $K_{çç}$ 'den bulunabilir, bunun tersi de geçerlidir.
6. Ortak iyonun varlığı az çözünen bir tuzun çözünürlüğünü azaltır.
7. Bazik anyonlar içeren az çözünen tuzların çözünürlüğü hidrojen iyonu derişimi arttıkça artar. Anyonu kuvvetli asitlerden gelen tuzların çözünürlüğü pH'dan etkilenmez.
8. Kompleks iyonlar, metal katyonları ile Lewis bazının birleşmesiyle oluşur. Kompleks oluşum sabiti  $K_{ol}$ , bir kompleks iyonunun oluşabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çözünmeyen bir maddenin çözünürlüğü kompleks iyon oluşumuyla arttırabilir.
9. Nitel analiz çözeltideki katyonlar ve anyonların belirlenmesidir.

## Anahtar Kelimeler

Tampon çözelti, s. 726  
Ortak iyon etkisi, s.723  
Kompleks iyon, s. 758

Dönüm noktası, s. 741  
Oluşum sabiti ( $K_{ol}$ ), s. 758  
Molar çözünürlük, s.747

Nitel analiz, s.763  
Çözünürlük, s. 747

Çözünürlük çarpımı  
( $K_{çç}$ ), s. 745

## Sorular ve Problemler<sup>†</sup>

### Ortak İyon Etkisi

#### Tarama Soruları

- 16.1 Ortak iyon etkisinin bir çözeltinin pH'sını nasıl etkilediğini Le Châtelier ilkesini kullanarak açıklayınız.
- 16.2 Aşağıdaki ilavelerin her birinin pH üzerine etkisinin nasıl olduğunu (artar, azalır, değişmez şeklinde) tanımlayınız: (a) bir asetik asit çözeltisine potasyum asetat ilavesi; (b) bir amonyak çözeltisine amonyum nitrat ilavesi; (c) bir formik asit ( $\text{HCOOH}$ ) çözeltisine sodyum format ( $\text{HCOONa}$ ) ilavesi; (d) bir hidroklorik asit çözeltisine potasyum klorür ilavesi; (e) bir hidroiyodik asit çözeltisine baryum iyodür ilavesi.
- 16.3 Zayıf bir asidin  $pK_a$ 'sını tanımlayınız. Asidin kuvveti ve  $pK_a$  arasındaki ilişki nedir? Zayıf bir baz için aynı şeyi yapınız.

- 16.4 Tek protonlu HA ve HB asitlerinin  $pK_a$ 'ları sırayla 5.9 ve 8.1'dir. Bunlardan hangisi daha kuvvetli asittir?

#### Problemler

- 16.5 Verilen şu çözeltilerin pH'sını belirleyiniz: (a) 0.40 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisi. (b) 0.40 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 0.40 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 'dan meydana gelen bir çözelti.
- 16.6 Verilen şu çözeltilerin pH'sını belirleyiniz: (a) 0.20 M  $\text{NH}_3$  çözeltisi, (b) 0.20 M  $\text{NH}_3$  ve 0.30 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'den meydana gelen bir çözelti.

### Tampon Çözeltiler

#### Tarama Soruları

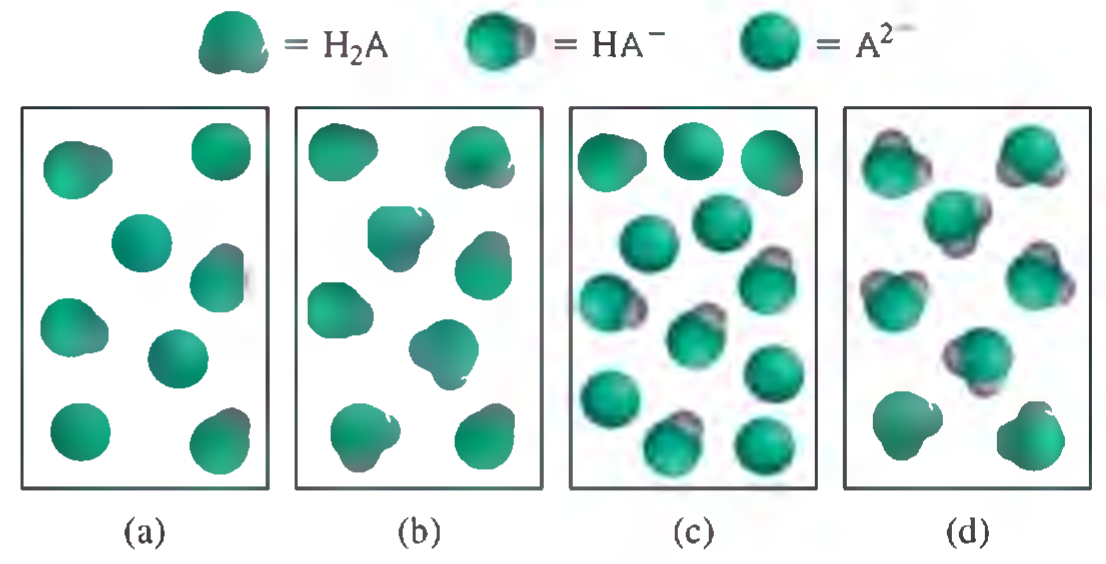
- 16.7 Tampon çözelti nedir? Bir tampon çözeltinin bileşenleri nelerdir?

<sup>†</sup>Bütün problemlerde sıcaklık 25°C kabul edilecektir.

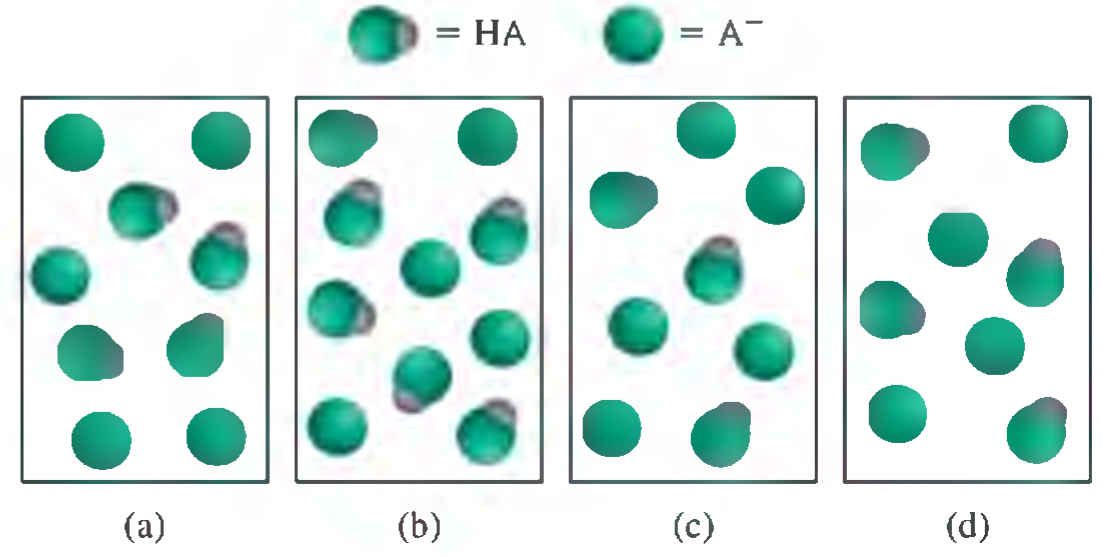
- 16.8 Aşağıdakilerden hangisi en yüksek tampon kapasitesine sahiptir? (a)  $0.40\text{ M CH}_3\text{COONa}/0.20\text{ M CH}_3\text{COOH}$ , (b)  $0.40\text{ M CH}_3\text{COONa}/0.60\text{ M CH}_3\text{COOH}$ , ve (c)  $0.30\text{ M CH}_3\text{COONa}/0.60\text{ M CH}_3\text{COOH}$ .

### Problemler

- 16.9 Aşağıdakilerden hangilerinin bir tampon olarak sınıflandırılabilirliğini belirtiniz: (a)  $\text{KCl}/\text{HCl}$ , (b)  $\text{KHSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (c)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , (d)  $\text{KNO}_2/\text{HNO}_2$
- 16.10** Aşağıdakilerden hangilerinin bir tampon olarak sınıflandırılabilirliğini belirtiniz: (a)  $\text{KCN}/\text{HCN}$ , (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$ , (c)  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (d)  $\text{NaI}/\text{HI}$ .
- 16.11  $0.15\text{ M NH}_3/0.35\text{ M NH}_4\text{Cl}$ 'den meydana gelen tampon sisteminin pH'sını hesaplayınız.
- 16.12** Aşağıda verilen tampon çözeltilerin pH'larını hesaplayınız. (a)  $2.0\text{ M CH}_3\text{COONa}/2.0\text{ M CH}_3\text{COOH}$ , (b)  $0.20\text{ M CH}_3\text{COONa}/0.20\text{ M CH}_3\text{COOH}$ . Hangisi daha etkili bir tampondur? Neden?
- 16.13 Bikarbonat-karbonik asit tamponunun pH değeri  $8.00$ 'dir. Karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )'derişiminin bikarbonat iyonları ( $\text{HCO}_3^-$ )'derişimine oranını hesaplayınız.
- 16.14**  $0.10\text{ M Na}_2\text{HPO}_4/0.15\text{ M KH}_2\text{PO}_4$  tamponunun pH'sı nedir?
- 16.15 Sodyum asetat-asetik asit tamponunun pH'sı  $4.50$ 'dir. Buna göre  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$  oranını hesaplayınız.
- 16.16** Kan plazmasının pH'sı  $7.40$ 'dır. Bunu sağlayan tampon esas olarak  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  olduğuna göre,  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$  oranını hesaplayınız. Bu tampon, baz veya asit ilavelerinden hangisine karşı daha dayanıklıdır?
- 16.17  $0.20\text{ M NH}_3/0.20\text{ M NH}_4\text{Cl}$  tamponun pH'sını hesaplayınız. Bu tamponun  $65.0\text{ mL}$ 'sine  $0.10\text{ M HCl}$ 'den  $10\text{ mL}$  ilave edildiğinde tamponun pH'sı ne olur?
- 16.18**  $1.00\text{ M CH}_3\text{COONa}/1.00\text{ M CH}_3\text{COOH}$  tamponunun  $1.00\text{ L}$ 'sine (a)  $0.080\text{ mol NaOH}$  ilave edilmeden ve edildikten sonra kı (b)  $0.12\text{ mol HCl}$  ilave edilmeden ve edildikten sonraki pH'larını hesaplayınız. (Hacim değişimi olmadığını kabul ediniz.)
- 16.19 İki protonlu bir asit olan  $\text{H}_2\text{A}$ 'nın iyonlaşma sabitleri sırasıyla:  $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-3}$  ve  $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-6}$  dir. pH'sı  $5.80$  olan bir tampon çözeltisi hazırlamak için hangi asit-baz çiftini seçersiniz?  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$  veya  $\text{Na}_2\text{A}/\text{NaHA}$ ?
- 16.20** Bir öğrenci  $\text{pH} = 8.60$  olan bir tampon çözelti hazırlamak istiyor. Şu zayıf asitlerden hangisini seçmelidir? Neden?  $\text{HA}$  ( $K_a = 2.7 \times 10^{-3}$ ),  $\text{HB}$  ( $K_a = 4.4 \times 10^{-6}$ ) veya  $\text{HC}$  ( $K_a = 2.6 \times 10^{-9}$ ).
- 16.21 Yukarıda gösterilen çizimler bir veya daha çok bileşik içerir:  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{NaHA}$ , ve  $\text{Na}_2\text{A}$ . Burada  $\text{H}_2\text{A}$  zayıf iki protonlu bir asittir. (1) Hangi çözeltiler tampon çözeltidir? (2) En etkili tampon çözelti hangisidir? Su molekülleri ve  $\text{Na}^+$  iyonları basitlik için ihmal edilmiştir.



- 16.22** Aşağıda gösterilen çizimler bir zayıf asit olan  $\text{HA}$  ( $\text{pK}_a = 5.00$ ) ve onun sodyum tuzu olan  $\text{NaA}$  içeren çözeltileri temsil etmektedir. (1) Çözeltilerin pH'sını hesaplayınız. (2) (a)'daki çözeltiye  $0.1\text{ mol H}^+$  ilavesinden sonra çözeltinin pH'sı ne olur? (3) (d)'deki çözeltiye  $0.1\text{ mol OH}^-$  ilavesinden sonra çözeltinin pH'sı ne olur? Her küreyi  $0.1\text{ mol}$  olarak kabul ediniz.



- 16.23  $1.8\text{ M}$  asetik asit ve  $1.2\text{ M}$  sodyum asetat içeren bir tampon çözeltiye mol olarak ne kadar  $\text{NaOH}$  ilave edilmeli ki pH'sı  $5.22$  olan bir tampon çözelti elde edilsin? Hacmin sabit kaldığını varsayınız.
- 16.24**  $0.84\text{ M}$  amonyak ve  $0.96\text{ M}$  amonyum klorür içeren bir tampon çözeltiye mol olarak ne kadar  $\text{HCl}$  ilave edilmeli ki pH'sı  $8.56$  olan bir tampon çözelti elde edilsin? Hacmin sabit kaldığını varsayınız.

### Asit-Baz Titrasyonları

#### Tarama Soruları

- 16.25 Bir asit-baz titrasyonunuda neler olduğunu kısaca tanımlayınız.
- 16.26 Aşağıdaki asit-baz titrasyonları için titrasyon eğrilerini oluşturunuz: (a)  $\text{HCl}$ 'e karşı  $\text{NaOH}$ , (b)  $\text{HCl}$ 'e karşı  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , (c)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 'a karşı  $\text{NaOH}$ . Her durumda, bir erlendeki aside baz ilave edilir. Grafiğinizi  $y$ -eksenine  $\text{pH}$  ve  $x$ -eksenine ilave edilen bazın hacmini koyarak gösterebilirsiniz.

### Problemler

- 16.27  $0.2688\text{ gram}$  tek protonlu bir asit  $0.08133\text{ M KOH}$  çözeltisinin  $16.4\text{ mL}$ 'sini nötrleştiriyor. Asitin mol kütleğini hesaplayınız.
- 16.28** İki protonlu bir asitin  $5.00\text{ gramı}$  suda çözülüp hacmi  $250\text{ mL}$ 'ye tamamlanıyor. Bu çözeltinin  $25.0$



mL'sinin n  t  rle  tirilmesinde 1.00 M'lık KOH   z  ltisinden 11.1 mL gerekli olduğuna göre asitin mol kütlesini hesaplayınız. Asitin her iki protonunun da titre edildiğini kabul ediniz.

- 16.29 Bir titrasyon deneyinde, 0.500 M 12.5 mL  $H_2SO_4$    z  ltisi 50.0 mL NaOH   z  ltisini n  tralle  tiriyor. NaOH   z  ltisinin derişimini nedir?

- 16.30 Bir titrasyon deneyinde, 0.883 M 20.4 mL  $HCOOH$    z  ltisi 19.3 mL  $Ba(OH)_2$    z  ltisini n  tralle  tiriyor.  $Ba(OH)_2$    z  ltisinin derişimini nedir?

- 16.31 Bilinmeyen tek protonlu bir asidin 0.1276 gramlık   rne  i 25.0 mL suda üzülüp 0.0633 M NaOH   z  ltisi ile titre ediliyor. Eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gerekli baz hacmi 18.4 mL'dir. (a) Asidin mol kütlesini hesaplayınız. (b) Titrasyonda bazdan 10.0 mL ilave edildikten sonra pH 5.87 olarak   l    ld    ne göre bilinmeyen asidin  $K_a$ 'sı nedir?

- 16.32  $5.00 \times 10^2$  mL 0.100 M  $CH_3COOH$  ile  $5.00 \times 10^2$  mL 0.167 M NaOH karıştırılarak bir   z  lti hazırlanıyor.  $H^+$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $OH^-$  ve  $Na^+$  türlerinin denge derişimlerini hesaplayınız.

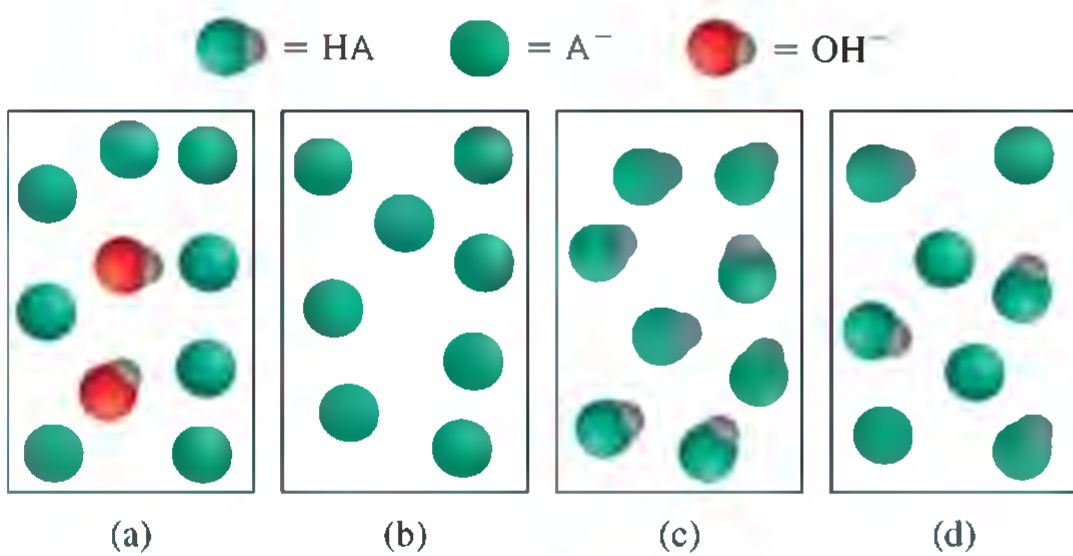
- 16.33 Verilen   u titrasyon için dönüm noktasındaki pH'yı hesaplayınız: 0.20 M HCl'e kar  şı 0.20 M metil amin ( $CH_3NH_2$ ) (bak   izelge 15.4)

- 16.34 Aşağıdaki titrasyon için dönüm noktasındaki pH'yı hesaplayınız: 0.10 M  $HCOOH$ 'ya kar  şı 0.10 M NaOH.

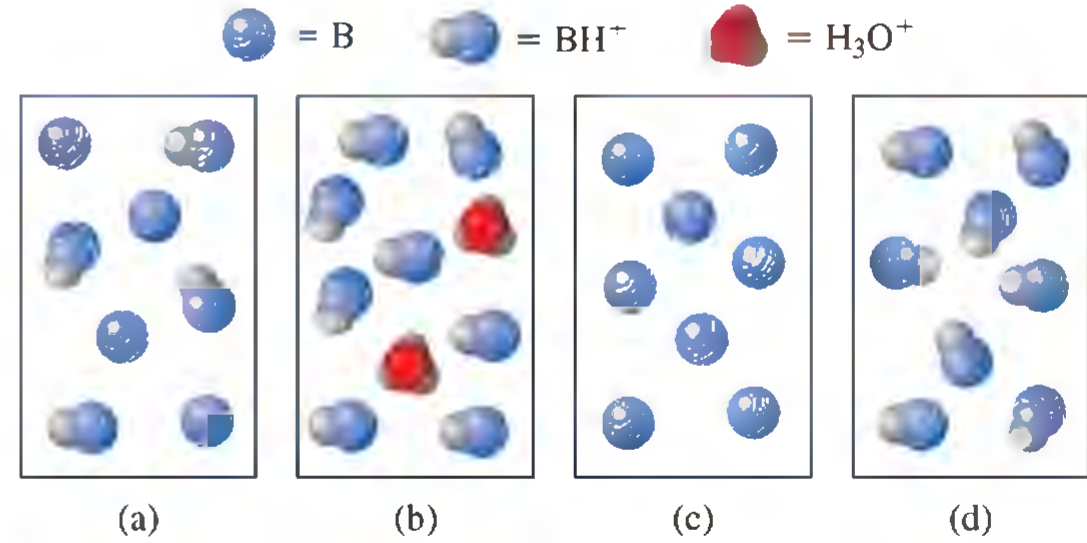
- 16.35 1.0 M  $CH_3COOH$ 'in 25.0 mL'si 0.200 M KOH   z  ltisiyle titre ediliyor. Aşağıdaki KOH   z  ltilerinin her birinin ilavesinden sonraki pH'yı hesaplayınız: (a) 0.0 mL (b) 5.0 mL (c) 10.0 mL (d) 12.5 mL (e) 15.0 mL

- 16.36 10 mL 0.300 M  $NH_3$    z  ltisi 0.100 M HCl   z  ltisi ile titre ediliyor. Aşağıdaki HCl   z  ltilerinin her birinin ilavesinden sonraki pH'yı hesaplayınız: (a) 0.0 mL (b) 10.0 mL (c) 20.0 mL (d) 30.0 mL (e) 40.0 mL

- 16.37 Aşağıdaki   izimler NaOH ile bir zayıf asit olan HA'nın titrasyonunda farklı adımıdaki   z  ltileri temsil eder. Aşağıdaki hallere kar  şı gelen   z  ltileri belirleyiniz. (1) NaOH ilave edilmeden önce başlangıç hali. (2) dönüm noktasının yarısı. (3) dönüm noktası. (4) dönüm noktası ilerisinde. Dönüm noktasında pH 7'ye eşit. 7'den büyük veya 7'den köşk m  d  r? Su molekülleri ve  $Na^+$  iyonları basitlik için ihmal edilmiştir.



- 16.38 Aşağıdaki diyagram HCl ile bir zayıf bazın B ( $NH_3$  gibi) titrasyonunda farklı adımıdaki   z  ltileri temsil eder. Aşağıdaki hallere kar  şı gelen   z  ltileri belirleyiniz. (1) HCl ilave edilmeden önce başlangıç hali. (2) dönüm noktasının yarısı. (3) dönüm noktası. (4) dönüm noktası ilerisinde. Dönüm noktasında pH 7'ye eşit. 7'den büyük veya 7'den köşk m  d  r? Su molekülleri ve  $Cl^-$  iyonları basitlik için ihmal edilmiştir.



- 16.39 0.054 M  $HNO_2$    z  ltisi, bir KOH   z  ltisi ile titre ediliyor. Dönüm noktasının yarısında  $[H^+]$  nedir?

- 16.40 Bir     renci bilinmeyen tek protonlu bir asidi bir büretten NaOH   z  ltisiyle titre ediyor. 12.35 mL NaOH ilavesinden sonra   z  ltinin pH'sı 5.22 olarak okuyor. NaOH'in 24.70 mL ile dönüm noktasına ulaşıyor. Asidin  $K_a$ 'sı nedir?

### Asit -Baz indikatörleri

#### Tarama Soruları

- 16.41 Bir titrasyonda asit-baz indikatörlerinin nasıl çalıştığını açıklayınız. Belirli bir asit-baz titrasyonunda, indikatör seçiminin   l    tleri nelerdir?
- 16.42 Bir asit-baz titrasyonunda indikatörün miktarı az olmalıdır. Neden?

#### Problemler

- 16.43 Verilen   u titrasyonlar için : (a)  $HCOOH$ 'a kar  şı NaOH, (b) HCl'e kar  şı KOH, (c)  $HNO_3$ 'e kar  şı  $CH_3NH_2$ . Çizelge 16.1'deki indikatör veya indikatörlerden hangisini kullanabilirsiniz?

- 16.44 Bir     renci fenolftalein indikatörü kullanarak, HCl   z  ltisi içeren erlene büretten NaOH   z  ltisini ekleyerek asit-baz titrasyonu gerçekleştiriyor. Eşdeğerlik noktasında önce zayıf pembe bir renk gözleniyor. Ancak birkaç dakika sonra   z  lti renksiz oluyor. Gerçekleşen bu olayı açıklayınız.

- 16.45 Bir HIn indikatörünün iyonlaşma sabiti,  $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$  dır. İyonlaşmamış türünün rengi kırmızı ve iyonlaşmış türünün ise sarıdır. pH'sı 4.00 olan bir   z  ltide bu indikatörün rengi nedir?

- 16.46** Belli bir indikatörün  $K_a$ 'sı  $2.0 \times 10^{-6}$  dır. HIn'nin rengi yeşil. In<sup>-</sup> rengi ise kırmızıdır. Bir HCl çözeltisine birkaç damla bu indikatörden ilave ediliyor ve sonra NaOH çözeltisine karşı titre ediliyor. Hangi pH'da indikatör renk değiştirir?

### Çözünürlük Dengesi

#### Tarama Soruları

- 16.47 Çözünürlük, molar çözünürlük ve çözünürlük çarpımı terimleri arasındaki farklılığı  $\text{BaSO}_4$ 'ı kullanarak açıklayınız.
- 16.48 Neden çok çözünen iyonik bileşikler için  $K_{\text{ç}}$  değerlerini kullanmayız?
- 16.49 Aşağıdaki bileşiklerin denkleştirilmiş çözünürlük denge eşitliklerini ve çözünürlük çarpımını ifadeleurini yazınız. (a)  $\text{CuBr}$ , (b)  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , (d)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , (e)  $\text{AuCl}_3$ , (f)  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ .
- 16.50  $\text{A}_x\text{B}_y$  iyonik bileşiği için çözünürlük çarpımını ifadeleurini yazınız.
- 16.51 İki çözelti karıştırıldığında çökelmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini önceden nasıl öngörebiliriz?
- 16.52 Gümüş klorür, gümüş karbonattan daha büyük  $K_{\text{ç}}$  değerine sahiptir (Bakınız. Çizelge 16.2). Bu durumu  $\text{AgCl}$ 'ün  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 'dan daha büyük bir molar çözünürlüğe sahip olacağı anlamına gelir mi?

#### Problemler

- 16.53 Aşağıdaki doymuş çözeltilerde iyonların derişimlerini hesaplayınız. (a)  $[\text{Ag}^+] = 9.1 \times 10^{-9} \text{ M}$  olan  $\text{AgI}$  çözeltisinde. [I<sup>-</sup>] (b)  $[\text{OH}^-] = 2.9 \times 10^{-9} \text{ M}$  olan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  çözeltisinde,  $[\text{Al}^{3+}]$ .
- 16.54** Çözünürlükleri verilen aşağıdaki bileşiklerin çözünürlük çarpımlarını hesaplayınız. (a)  $\text{SrF}_2$ ,  $7.3 \times 10^{-2} \text{ g/L}$  (b)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $6.7 \times 10^{-3} \text{ g/L}$
- 16.55  $\text{MnCO}_3$ 'ün molar çözünürlüğü  $4.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'dır. Bu bileşiğin  $K_{\text{ç}}$ 'si nedir?
- 16.56** İyonik bir bileşik olan  $\text{MX}$  bileşiğinin (mol kütlesi 346 g) çözünürlüğü  $4.63 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 'dir. Bileşiğin  $K_{\text{ç}}$ 'si nedir?
- 16.57 Bir iyonik bileşik olan  $\text{M}_2\text{X}_3$ 'ün (mol kütlesi 288 g) çözünürlüğü  $3.6 \times 10^{-17} \text{ g/L}$ 'dir. Bu bileşiğin  $K_{\text{ç}}$ 'si nedir?
- 16.58** Çizelge 16.2'deki verileri kullanarak  $\text{CaF}_2$ 'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.
- 16.59 Doymuş  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  çözeltisinin pH'sı nedir?
- 16.60** Bir metal hidroksitin (MOH) doymuş çözeltisinin pH'sı 9.68'dir. Bu bileşiğin  $K_{\text{ç}}$ 'sini hesaplayınız.
- 16.61 20.0 mL 0.10 M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi, 50.0 mL 0.10 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisine ilave ediliyor.  $\text{BaCO}_3$  çöker mi?
- 16.62** 0.060 M  $\text{NaF}$  ün 75 mL'lik kısmı, 25 mL 0.15 M  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ile karıştırılıyor. Son çözeltideki  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{F}^-$  iyonlarının derişimlerini hesaplayınız ( $\text{SrF}_2$  için  $K_{\text{ç}} = 2.0 \times 10^{-10}$ ).

### Ayrımsal Çöktürme

#### Problemler

- 16.63 0.010 M  $\text{Cu}^+$  ve 0.010 M  $\text{Ag}^+$  içeren bir çözeltiye Katı NaI yavaşca ilave ediliyor. (a) Önce hangi bileşik çökmeye başlar? (b)  $\text{CuI}$  çökmeye başladığı anda  $[\text{Ag}^+]$  derişimini hesaplayınız. (c) Bu noktada çözeltide  $\text{Ag}^+$  in yüzde kaç kalır?
- 16.64** Başlangıçta  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  ün her ikisinin de 0.010 M olduğu bir çözeltiden  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'i çöktürerek  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının ayrılması için uygun pH aralığını bulunuz.

### Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük

#### Tarama Soruları

- 16.65 Ortak iyon varlığı çözünürlüğü nasıl etkiler?  $\text{CaCO}_3$ 'ün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisindeki çözünürlüğünün azalışını Le-Chatelier ilkesi ile açıklayınız.
- 16.66  $\text{AgCl}$ 'ün  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  içindeki molar çözünürlüğü  $2.5 \times 10^{-8} \text{ M}$ 'dır. Verilen bu bilgiden  $K_{\text{ç}}$ 'yi türeterek aşağıdaki kabullerden hangilerinin mantıklı olduğunu belirleyiniz?
- (a)  $K_{\text{ç}}$  çözünürlük ile aynıdır.
- (b)  $\text{AgCl}$ 'ün  $K_{\text{ç}}$  değeri saf suda ve  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  çözeltisinde aynıdır.
- (c)  $\text{AgCl}$ 'ün çözünürlüğü  $\text{AgNO}_3$ 'ün derişimine bağlı değildir.
- (d)  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  üzerine  $\text{AgCl}$  ilavesi, çözeltideki  $[\text{Ag}^+]$  derişimini fazla değiştirmez.
- (e)  $6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  üzerine  $\text{AgCl}$  ilavesinden sonraki  $[\text{Ag}^+]$  derişimi, saf sudakiyle aynıdır.

#### Problemler

- 16.67 0.050 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 'ün  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ 'sinde kaç gram  $\text{CaCO}_3$  çözüntür?
- 16.68**  $\text{PbBr}_2$ 'nin çözünürlük çarpımı  $8.9 \times 10^{-6}$  dır. Molar çözünürlüğünü a) saf suda, b) 0.20 M  $\text{KBr}$  çözeltisinde, c) 0.20 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinde hesaplayınız.
- 16.69 1.00 L'sinde 10.0 g çözünmüş  $\text{CaCl}_2$  içeren çözeltide  $\text{AgCl}$ 'ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız.
- 16.70**  $\text{BaSO}_4$ 'ün molar çözünürlüğünü a) suda, b) 1.0 M  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonu içeren çözeltide hesaplayınız.

### pH ve Çözünürlük

#### Problemler

- 16.71 Aşağıdaki iyonik bileşiklerin hangisi asidik bir çözeltide sudakinden daha çok çözünür? (a)  $\text{BaSO}_4$ , (b)  $\text{PbCl}_2$ , (c)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , (d)  $\text{CaCO}_3$



- 16.72** Aşağıdakilerden hangisi asidik bir çözeltide sudan daha çok çözünür? (a) CuI. (b) Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (c) Zn(OH)<sub>2</sub>. (d) BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (e) Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- 16.73 Mg(OH)<sub>2</sub>'in molar çözünürlüğünü suda ve pH = 9.0'daki bir tampon çözeltide karşılaştırınız.
- 16.74** Fe(OH)<sub>2</sub>'in molar çözünürlüğünü (a) pH 8.00'daki, (b) pH 10.00'daki tampon çözeltilerde hesaplayınız.
- 16.75 Mg(OH)<sub>2</sub>'in çözünürlük çarpımı  $1.2 \times 10^{-11}$  dir. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisindeki Mg<sup>2+</sup> derişimini  $1.0 \times 10^{-10}$  M'in altına düşürmek için OH<sup>-</sup> derişimi en az ne olmalıdır (örneğin NaOH ilave ederek)?
- 16.76** 1.0 L  $1.0 \times 10^{-3}$  M FeSO<sub>4</sub> çözeltisine 2.00 mL 0.60 M NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilirse bir çökmenin olup olmayacağını hesaplayarak gösteriniz.

### Kompleks İyon Dengeleri ve Çözünürlük

#### Tarama Soruları

- 16.77 Çizelge 16.4'deki komplekslerin oluşumunu Lewis asit-baz kuramı ile açıklayınız.
- 16.78 Çözünürlüğe kompleks iyon oluşumunun etkisini gösteren bir örnek veriniz.

#### Problemler

- 16.79 0.30 M NH<sub>3</sub> çözeltisinin  $9.0 \times 10^2$  mL'sinde 2.50 gram CuSO<sub>4</sub> çözündüğünde Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve NH<sub>3</sub> denge derişimleri nedir?
- 16.80**  $5.0 \times 10^2$  mL 0.50 M NaCN çözeltisinde 0.50 gram Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözündüğünde dengedeki Cd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup> ve Cd<sup>2+</sup> derişimleri nedir?
- 16.81 0.01 M Al<sup>3+</sup> çözeltisine NaOH eklenirse, dengede Al(OH)<sub>3</sub> veya Al(OH)<sub>4</sub> türlerinden hangisi baskın olur? Çözeltinin pH sı 14.00 dür. [Al(OH)<sub>4</sub> için  $K_{a1}$ :  $2.0 \times 10^{-33}$ ]
- 16.82** 1.0 M NH<sub>3</sub> çözeltisinde AgI'nin molar çözünürlüğünü hesaplayınız.
- 16.83 Ag<sup>+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonlarının her ikisi de NH<sub>3</sub> ile kompleks oluşturur. Tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız. Bununla beraber, Zn(OH)<sub>2</sub> 6M NaOH de çözünür fakat AgOH çözünmez. Bu durumu açıklayınız.
- 16.84** (a) Amonyak çözeltisinde CuI<sub>2</sub> çözünmesini (b) NaCN çözeltisinde AgBr çözünmesini c) KCl çözeltisinde Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözünmesini denkleştirilmiş iyonik eşitlik ile açıklayınız.

### Qualitative Analysis

#### Tarama Soruları

- 16.85 Nitel analizde genel akış şemasını veriniz.
- 16.86 Nitel analiz şemasında her gruptan (1 den 5'e) iki metal iyonu örneği veriniz.

#### Problemler

- 16.87 1. Grup analizinde bir öğrenci AgCl ve PbCl<sub>2</sub>'ün her ikisini de içeren bir çökelek elde ediyor.

Çökelekteki PbCl<sub>2</sub>(k)'den AgCl(k)'ü ayırmak için hangi reaktifi önerebilirsiniz?

- 16.88** 1. Grup analizinde öğrenci Cl derişimini 0.15 M yapmak için numuneye hidroklorik asit ekliyor ve PbCl<sub>2</sub> çöktüyor. Çözeltide kalan Pb<sup>2+</sup> derişimini hesaplayınız.
- 16.89 KCl ve NH<sub>4</sub>Cl'ün her ikisinde beyaz katılardır. Bu iki bileşiği birbirinden ayırt edebileceğiniz bir tepkime öneriniz.
- 16.90** AgNO<sub>3</sub>(k) ve Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(k) bileşiklerini birbirinden ayırt etmek için basit bir test öneriniz.

### Ek Problemler

- 16.91 Bir tamponun etkin bir tampon olarak işlev görmesi için, asit ve eşlenik bazın derişimleri 10 faktörden farklı olmamalıdır. başka bir deyişle:

$$10 \geq \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}]} \geq 1.0$$

olmalıdır. (a) *Tampon aralığı* yani, etkili bir tamponun derişim aralığının pH = pK<sub>a</sub> ± 1 olduğunu gösteriniz. (b) Aşağıdaki tampon sistemlerinin pH aralığını hesaplayınız:

(a) asetat. (b) nitrit. (c) bikarbonat, (d) fosfat

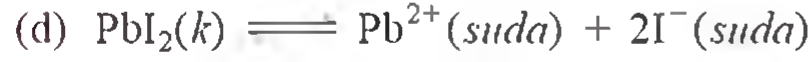
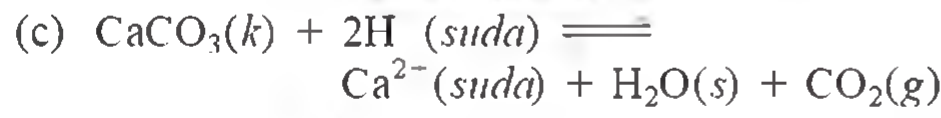
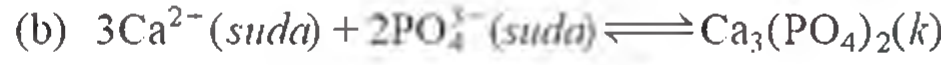
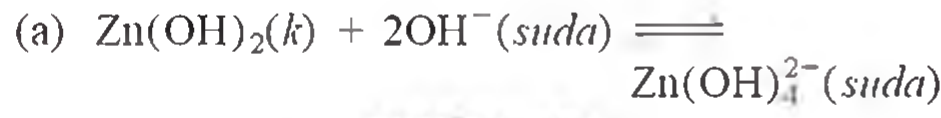
- 16.92** Metil oranj indikatörünün pK<sub>a</sub>'sı 3.46'dır. Bu indikatör hangi pH aralığında % 90 HIn'den %90 In<sup>-</sup> ye dönüşüm gösterir?
- 16.93 Bir metal nitratin 4.50 g'lık bir örneğinde safsızlık olarak bulunan iyodür, gümüş iyodür olarak çöktürülmektedir. Çöktürme için 5.54 mL 0.186 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisine ihtiyaç duyulduğuna göre, örnekteki iyodürün kütlece yüzdesini hesaplayınız.
- 16.94** Bir asetat-asetik asit tampon çözeltisi, 0.020 M HCl çözeltisinin, 500 mL 0.020 M CH<sub>3</sub>COONa çözeltisine ilavesi ve sonra karışımın 1.0 L'ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. pH'sı 5.00 olan bir tampon çözelti hazırlamak için HCl asit çözeltisinin başlangıç hacmini hesaplayınız.
- 16.95 Şekil 16.5'dekine benzer şekilde, zayıf bir asitin kuvvetli bir baza karşı titrasyon eğrisini çiziniz. Eğri üzerinde eşdeğerlik noktası ve yarı eşdeğerlik noktasında kullanılan baz hacmini belirtiniz. Yarı eşdeğerlik noktasında çözelti pH'sının nasıl ölçülebileceğini gösteriniz. Eşitlik 16.4'ü kullanarak bu yöntemle asidin pK<sub>a</sub>'sının nasıl belirlenebileceğini açıklayınız.
- 16.96** 400 mL 2.00 M HNO<sub>2</sub> çözeltisine 200 mL NaOH çözeltisi ekleniyor ve çözelti karışımının pH'sı başlangıçtaki asit çözeltisinden 1.5 birim daha büyük bulunuyor. NaOH çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.
- 16.97 Bütirik asidin (HBut), pK<sub>a</sub>'sı 4.7'dir. Bütirat iyonu (But<sup>-</sup>) için K<sub>b</sub>'yi hesaplayınız.
- 16.98** Bir çözelti  $5.00 \times 10^2$  mL 0.100 M HCOOH ile  $5.00 \times 10^2$  mL 0.167 M NaOH'in karıştırılmasıyla

oluşuyor.  $H^+$ ,  $HCOOH$ ,  $HCOO^-$ ,  $OH^-$  ve  $Na^+$  türlerinin denge derişimlerini hesaplayınız.

- 16.99  $Cd(OH)_2$  az çözünen bir bileşiktir.  $Cd(OH)_2$  aşırı miktardaki  $NaOH$  içinde çözünür hale gelir. Bu durum için, denkleştirilmiş iyonik bir tepkime yazınız. Bu ne tür bir tepkimedir?

- 16.100** Bir öğrenci 86,4 mL 0,494 M  $H_2SO_4$  ile 50,0 mL 1,00 M  $Ba(OH)_2$  çözeltisini karıştırıyor. Çözelti karışımının pH'sını ve oluşan  $BaSO_4$ 'ün kütlesini hesaplayınız.

- 16.101 Aşağıdaki tepkimelerden hangisi için denge sabiti çözünürlük çarpımı sabiti olarak isimlendirilir.



- 16.102** 2,0 L'lik bir su ısıtıcısında 116 g kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) birikmiştir. Biriken tüm kalsiyum karbonatın temizlenmesi için ısıtıcının kaç kez saf su ile doldurulması gerekir?

- 16.103 Eşit hacimde 0,12 M  $AgNO_3$  ile 0,14 M  $ZnCl_2$  çözeltisi karıştırılıyor.  $Ag^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının denge derişimlerini hesaplayınız.

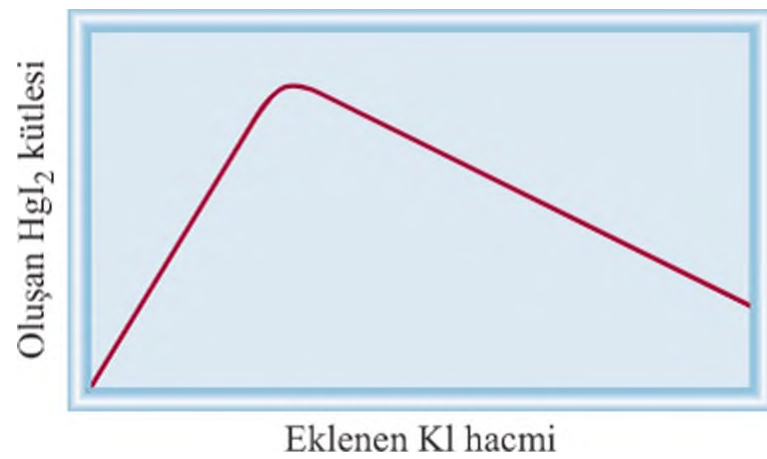
- 16.104**  $Ag_2CO_3$ 'ün çözünürlüğünü g/L olarak hesaplayınız.

- 16.105 Başlangıç derişimleri 0,010 M olan  $Mg^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonlarını içeren bir çözeltiden,  $Mg^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonlarını  $Zn(OH)_2$  halinde çöktürerek ayırmak için uygun pH aralığını bulunuz.

- 16.106** 0,100 M  $HCl$ 'in 25,0 mL'lik bir hacmi büretten eklenen 0,1 M  $CH_3NH_2$  çözeltisine karşı titre ediliyor. Çözeltinin pH'sını a) 10,0 mL  $CH_3NH_2$  eklendikten sonra b) 25,0 mL  $CH_3NH_2$  eklendikten sonra c) 35,0 mL  $CH_3NH_2$  eklendikten sonra hesaplayınız.

- 16.107  $Pb(IO_3)_2$ 'ün 0,1 M  $NaIO_3$  çözeltisinde çözünürlüğü  $2,4 \times 10^{-11}$  mol/L'dir.  $Pb(IO_3)_2$ 'ün  $K_{çç}$ 'si nedir?

- 16.108** Civa(II) klorür çözeltisine KI eklendiğinde bir çökelek[Civa(II) iyodür] oluşur. Bir öğrencinin eklenen KI çözeltisinin hacmine karşı oluşan çökeleğin kütlesini çizerek oluşturduğu grafik aşağıda verilmiştir. Grafiği yorumlayınız.



- 16.109 Baryum kalp işlevinin kötüleşmesine yol açan zehirli bir maddedir. Mide-bağırsak sisteminin X-ışını için bir hastaya 20 g  $BaSO_4$  sulu suspansiyonu içirilir. Bu madde hastanın vücudundaki 5,0 L kan ile dengeye geldiğinde,  $[Ba^{2+}]$  ne olur? İyi bir tahmin için sıcaklığın  $25^\circ C$  olduğunu kabul ediniz. Bu işlem için neden  $Ba(NO_3)_2$  kullanılmamıştır?

- 16.110** Fenolftaleinin  $pK_a$ 'sı 9,1'dir. Bu indikatör hangi pH aralığında %95  $HIn$ 'den %95  $In^-$ 'ye döndürür?

- 16.111 Katı  $NaBr$ , 0,01 M  $Ag^+$  ve 0,01 M  $Cu^+$  içeren bir çözeltiye yavaş yavaş ilave ediliyor. a) ilk çökmeye başlayan bileşik hangisidir? b)  $CuI$  çökmeye başladığı anda  $[Ag^+]$  derişimini hesaplayınız. c) Bu noktada çözeltide kalan  $[Ag^+]$  yüzdesi nedir?

- 16.112** Kakodilik asit  $(CH_3)_2AsO_2H$ 'dir. Bunun iyonlaşma sabiti  $6,4 \times 10^{-7}$ 'dir. (a) Asidin 50 mL 0,10 M'lık çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (b) 25 mL 0,15 M  $(CH_3)_2AsO_2Na$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. (c) (a) ve (b)'deki çözeltilerin karışımının pH'sını hesaplayınız.

- 16.113 Radyokimyasal yöntemler çoğu bileşiklerin çözünürlük çarpımlarının bulunmasında kullanılır. Yapılan bir deneyde "74025 sayım/dakika·mL" radyoaktifliğe sahip gümüş izotopu içeren 50 mL 0,010 M  $AgNO_3$  çözeltisi ile 100 mL 0,030 M  $NaIO_3$  çözeltisi karıştırılıyor. Bu karışım 500 mL'ye seyreltiliyor ve  $AgIO_3$  çökeleğinin tamamını uzaklaştırmak için süzülüyor. Geri kalan çözeltinin (süzüntü) radyoaktifliğinin "44,4sayım/dakika ·mL" olduğu bulunuyor. Buna göre,  $AgIO_3$ 'ün  $K_{çç}$  değeri nedir?

- 16.114** Bir metal karbonatın,  $MCO_3$ , mol kütlesi, karbonat ile tepkime vermesi için  $HCl$ 'in aşırısının eklenmesi ve daha sonra  $NaOH$  ile kalan  $HCl$ 'nin geri titrasyonu ile belirlenebilir. a) Bu tepkimeler için eşitlikleri yazınız. b) Yapılan bir deneyde 3,542 g  $MCO_3$  örneği üzerine 18,68 mL 5,653 M  $HCl$  ilave ediliyor. Fazla  $HCl$ 'nin nötralleşmesi için yapılan geri titrasyonda 1,789 M 12,06 mL  $NaOH$  gerekmektedir. Metal karbonatın mol kütlesini hesaplayınız ve M'nin ne olduğunu belirleyiniz.

- 16.115 Asit-baz tepkimeleri genellikle tamlanan tepkimelerdir. Aşağıdaki tepkimeler için denge sabitlerini hesaplayarak bunu doğrulayınız: (a) Kuvvetli asit ile kuvvetli baz tepkimesi. (b) Zayıf baz ( $NH_3$ ) ile kuvvetli asit tepkimesi, (c) Kuvvetli baz ile zayıf bir asit ( $CH_3COOH$ ) tepkimesi, (d) Zayıf baz ( $NH_3$ ) ile zayıf asit ( $CH_3COOH$ ) tepkimesi. (İpucu: kuvvetli asitler çözeltide  $H^+$  iyonları, kuvvetli bazlar ise  $OH^-$  iyonları halinde bulunurlar.  $K_a$ ,  $K_b$  ve  $K_{su}$  değerlerine bakmanız gereklidir.)

- 16.116** Aşağıdaki verilenlerden yararlanarak okzalik asit hidratta ( $H_2C_2O_4 \cdot xH_2O$ ) bulunan suyun mol sayısını yani x'i hesaplayınız. Bu bileşiğin 5,00 gramı-



nın çözülmesiyle tam 250 mL çözelti hazırlanıyor ve bu çözeltinin 25,0 mL'sinin nötrleştirilmesi için 15,9 mL, 0.50 M NaOH çözeltisi gerekmektedir.

- 16.117 1,0 L hacmindeki 0,20 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  / 0,20 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tamponunun a)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltilerinin karıştırılmasıyla b) NaOH çözeltisiyle  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisinin tepkimesiyle c) HCl çözeltisiyle  $\text{CH}_3\text{COONa}$  çözeltisinin tepkimesiyle nasıl hazırlanabileceğini açıklayınız.

- 16.118** Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonları için fenolftalein genel bir indikatördür. (a) Fenolftaleinin  $\text{p}K_a$ 'sı 9,10 ise, pH 8,00'de indikatörün iyonlaşmamış (renksiz) şeklinin iyonlaşmış şekle (kırmızı-pembe) oranı nedir? (b) 50,0 mL'lik bir hacim içeren bir titrasyonda 0,060 M fenolftaleinden 2 damla kullanılsa, pH 8,00'de indikatörün iyonlaşmış şeklinin derişimi ne olur? (1 damla = 0,050 mL olduğunu varsayın).

- 16.119 Boya bileşeni olarak kurşun (II) bileşiklerini içeren yağlı boyalar yıllar geçtikçe kararır. Bu renk değişimi için bir kimyasal neden öneriniz.

- 16.120** Aynı çözeltide bulunan aşağıdaki iyon çiftlerini ayırmak için hangi reaktifleri kullanırsınız? (a)  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ba}^{2+}$ , (b)  $\text{K}^+$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ , (c)  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$

- 16.121 Çizelge 16.2'deki  $K_{\text{çç}}$  değerlerini kullanarak  $\text{BaSO}_4$  ve  $\text{SrSO}_4$  bileşiklerinin herikisince doymuş bir çözeltideki  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  derişimlerini hesaplayınız.

- 16.122** Hem asidik hem de bazik özelliğe sahip olduklarından (bak Kısım 15.11), prensip olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{BeO}$  gibi amfoterik oksitler tampon çözelti hazırlamak için kullanılabilirler. Neden bu bileşiklerin pratikte tampon çözelti hazırlamak amacıyla kullanılmadıklarını açıklayınız.

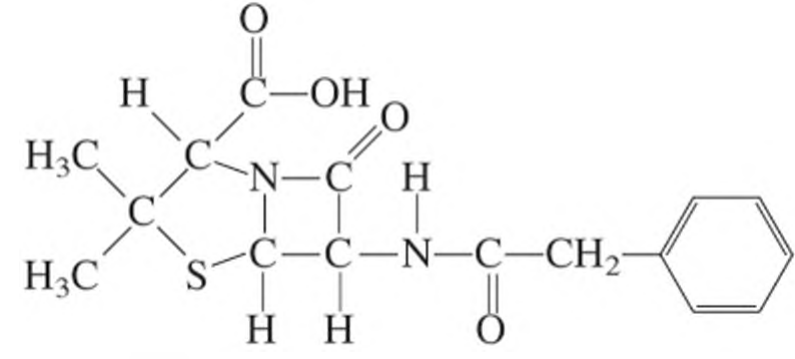
- 16.123  $\text{CaSO}_4$ 'ın  $K_{\text{çç}}$  değeri ( $K_{\text{çç}} = 2,4 \times 10^{-5}$ )  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 'ın  $K_{\text{çç}}$  değerinden ( $K_{\text{çç}} = 1,4 \times 10^{-5}$ ) daha büyüktür. Bu durumu,  $\text{CaSO}_4$ 'ın çözünürlüğünün (g/L) daha büyük olduğu anlamına gelir mi?

- 16.124** Limon suyu çay içine ilave edildiği zaman renk açılır. Renk değişimi kısmen seyrelmeden dolayıdır, ancak esas sebep bir asit-baz tepkimesidir. Buradaki tepkime nedir? (İpucu: Çay, zayıf asitler olan "polifenoller"i içerirken ve limon suyu sitrik asidi içerir)

- 16.125 pH'sı 7,50 olan bir tampon çözelti elde etmek için 200 mL 0,10 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  çözeltisine kaç mL 1,0 M NaOH eklenmelidir?

- 16.126** İçme suyunda kabul edilebilir maksimum  $\text{Pb}^{2+}$  derişimi 0,05 ppm (yani, 1 milyon g su içinde 0,05 g  $\text{Pb}^{2+}$ ) dir. Eğer bir yeraltı suyu anglesit minerali ( $\text{PbSO}_4$  içeren mineral) ile dengede ise bu sınırı aşmış mıdır?  $\text{PbSO}_4$  için ( $K_{\text{çç}} = 1,6 \times 10^{-8}$ ).

- 16.127 En yaygın kullanılan antibiyotiklerden biri olan penisilin G (benzilpenisilininik asit) aşağıdaki yapıya sahiptir.



Bu asit tek protonlu bir zayıf asittir.



Burada HP yapısı bu asiti  $\text{P}^-$  ise eşlenik bazını gösterir. Penisilin G küf'ten 25 °C'de ve pH = 4,5 – 5,0'de fermentasyon tanklarında geliştirilen bir yöntemle üretilir. Bu antibiyotikğin ham şekli, asidik gruplarını çözen organik bir çözücü ile fermentasyon ortamından özütlemeye elde edilir. (a) Asidik hidrojen atomlarını belirleyiniz. (b) Safaştırmanın bir aşamasında, ham penisilin G'nin organik özütü, pH'sı 6,50 olan bir tampon çözelti ile muamele edilir. Bu pH değerinde penisilin G'nin eşlenik bazının asite oranı nedir? Eşlenik bazın su içinde asit içerisinde olduğundan daha çok çözünmüş olmasını bekler misiniz? (c) Penisilin G'nin ağız yoluyla alınması uygun değildir, ancak sodyum tuzu ( $\text{NaP}$ ) suda çözündüğü için ağız yoluyla alınması uygundur. Bir bardak suda bir tablet tuz çözündüğünde oluşan 0,12 M  $\text{NaP}$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız.

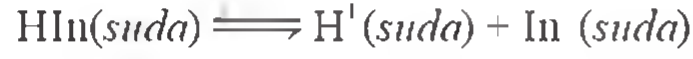
- 16.128** Aşağıdaki çözeltilerden hangisi en yüksek  $[\text{H}^+]$  değerine sahiptir: a) 0,10 M HF, b) 0,10 M NaF içerisindeki 0,10 M HF veya c) 0,10 M  $\text{SbF}_5$  içerisindeki 0,10 M HF? (İpucu:  $\text{SbF}_5$  ve  $\text{F}^-$  iyonu  $\text{SbF}_6^-$  kompleks iyonunu oluşturmak üzere tepkime verir.)

- 16.129 Dağılım eğrileri, iyonlaşmamış asit ve onun eşlenik bazının mol kesirlerine karşı ortam pH'sına bağlı olarak verir. Aynı çözeltideki  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve onun eşlenik bazı,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , için dağılım eğrilerini çizin. Grafiğinizde y eksenini mol kesirini, x eksenini ise pH'yı göstermelidir. Bu iki eğrinin kesiştiği noktadaki mol kesirleri ve pH nedir?

- 16.130**  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarını içeren su, sert su diye adlandırılır. Sert su, ev ve sanayide, bu iyonlar sabun ile çözünmeyen tuzlar veya tortular oluşturmamasından dolayı kullanıma uygun değildir. Sert sulardaki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırmanın yollarından biri soda ilavesidir ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). (a)  $\text{CaCO}_3$ 'ün molar çözünürlüğü  $9,3 \times 10^{-5}$  M'dir. Bu tuzun 0,050 M'lık bir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisindeki molar çözünürlüğü nedir? b) Niçin bu yolla  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları uzaklaştırılmaz? c)  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları suya sönmüş kireç [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] ilavesiyle doymuş çözelti oluşturarak,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  şeklinde

uzaklaştırılır. Bu sırada doymuş  $\text{Ca(OH)}_2$  çözeltisinin pH'sını hesaplayınız. d) Bu pH'daki  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının derişimini nedir? e) Hangi iyon ilk olarak uzaklaştırılır.  $\text{Ca}^{2+}$  veya  $\text{Mg}^{2+}$ ? Neden?

- 16.131 Aşağıdaki asit-baz indikatörünün iyonlaşmasını düşününüz.



S. 742'de açıklandığı gibi indikatör, asit ve eşlenik baz oranına göre renk değiştirir. İndikatörün asit renginden baz rengine geçiş pH aralığının  $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$  olduğunu gösteriniz. Burada  $K_a$  asitin iyonlaşma sabitidir.

- 16.132** Amino asitler proteinlerin yapı birimleridir. Bu bileşikler en az bir amino grubu ( $-\text{NH}_2$ ) ve bir karboksil grubu ( $-\text{COOH}$ ) içerirler. Glisini ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) düşününüz. Glisin, çözeltinin pH'sına bağlı olarak üç olası türde bulunur.

Tamamıyla protonlanmış :  $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Dipolar iyon :  $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

Tamamıyla iyonlaşmış :  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

pH 1.0: pH 7.0 ve pH 12.0 değerlerinde glisinin hangi yapısının baskın olabileceğini tahmin ediniz. Karboksil grubunun  $\text{pK}_a$  değeri 2.3 ve amonyum ( $-\text{NH}_3^+$ ) grubunun  $\text{pK}_a$  değeri 9.6'dır.

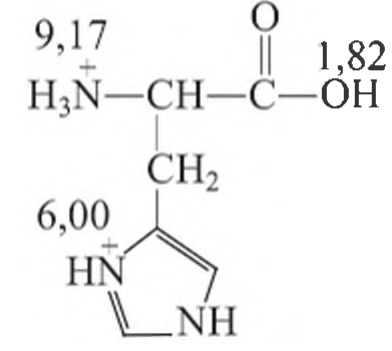
- 16.133 (a) Bazların  $\text{pK}_b$  değerlerinin nasıl belirlendiğini Şekil 16.6'ya bakarak açıklayınız. b) Zayıf bir baz (B) ve onun eşlenik asidi  $\text{HB}^+$  ile ilgili  $\text{pOH}$  ile  $\text{pK}_b$ 'yi bağlayan Henderson-Hasselbalch eşitliğinin bir benzerini türetiniz. Büretten baz üzerine eklenen kuvvetli bir asit çözeltisi ile yapılan titrasyonda, eklenen asit hacmine karşı çözeltisinin  $\text{pOH}$  değerini gösteren titrasyon eğrisini çiziniz. Bu eğriden  $\text{pK}_b$  değerinin nasıl bulunacağını açıklayınız. (İpucu :  $\text{pK}_b = -\log K_b$ )

- 16.134** 25 mL 0.20 M HF çözeltisi 0.20 M NaOH çözeltisiyle titre ediliyor. Çözeltinin pH değerinin (a) 2.85, (b) 3.15, (c) 11.89 olması için ilave edilmesi gereken NaOH çözeltisinin hacmini hesaplayınız. Tuz hidrolizini ihmal ediniz.

- 16.135 Bir sulu karbonik asit çözeltisi için dağılım eğrisini x-ekseninde pH ve y-ekseninde mevcut türlerin mol kesirlerini gösterecek şekilde çiziniz. Herhangi bir pH'da üç türden ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$ ) sadece ikisinin kaydadeğer derişimde mevcut olduğunu dikkate alınız. Çizelge 15.5'deki  $\text{pK}_a$  değerlerini kullanınız.

- 16.136** Bir asit çözeltisiyle bir tampon çözeltiyi ayırt etmenin bir yolu, seyretmedir. (a) 0.500 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 0.500 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 'dan meydana gelen bir tampon çözeltiyi düşününüz. Bu tamponun pH'sını ve on defa seyreltildikten sonraki pH'sını hesaplayınız. (b) (a)'daki sonuçları, 0.500 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisinin, on defa seyreltmeden önceki ve seyrelttikten sonraki pH değerleri ile karşılaştırınız.

- 16.137 Histedin proteinde bulunan 20 aminoasitten biridir. Aşağıda gösterilen tamamen protonlanmış histedindir. Üzerindeki rakamlar asidik grupların  $\text{pK}_a$  değerleridir.



- (a) Histedinin çözeltideki iyonlaşmasını basamak basamak gösteriniz. (İpucu:  $\text{H}^+$  iyonu önce en kuvvetli asit grubundan, sonra daha zayıf olanından ve daha sonrada en zayıf olanından ayrılacaktır). (b) Dipolar iyon, bir türün üzerinde eşit miktarda pozitif ve negatif yüklerin bulunduğu durumdur. (a) şıkkındaki dipolar iyonu belirleyiniz. (c) Dipolar iyonun hakim olduğu pH izoelektrik nokta olarak tanımlanır ve  $\text{pI}$  şeklinde gösterilir. İzoelektrik nokta dipolar iyonun oluşumu öncesi ve sonrası  $\text{pK}_a$  değerlerinin ortalamasıdır. Histedinin  $\text{pI}$ 'sını hesaplayınız. (d) Histedin grubunu tamponlamada önemli rol oynar (bak.s.734'deki Kimya İşbaşında). Bu olay için (a)'da gösterilen eşlenik asit-baz çiftlerinden hangisi sorumludur?

- 16.138** 372 mmHg basınç ve  $22^\circ\text{C}$ 'deki 0.96 L'lik HCl örneği 0.57 M 0.034 L  $\text{NH}_3$  içerisine kabarcıklar halinde gönderiliyor. Oluşan çözeltinin pH'sı nedir? Çözelti hacminin sabit kaldığını ve HCl'in tamamının çözeltide çözündüğünü varsayınız.

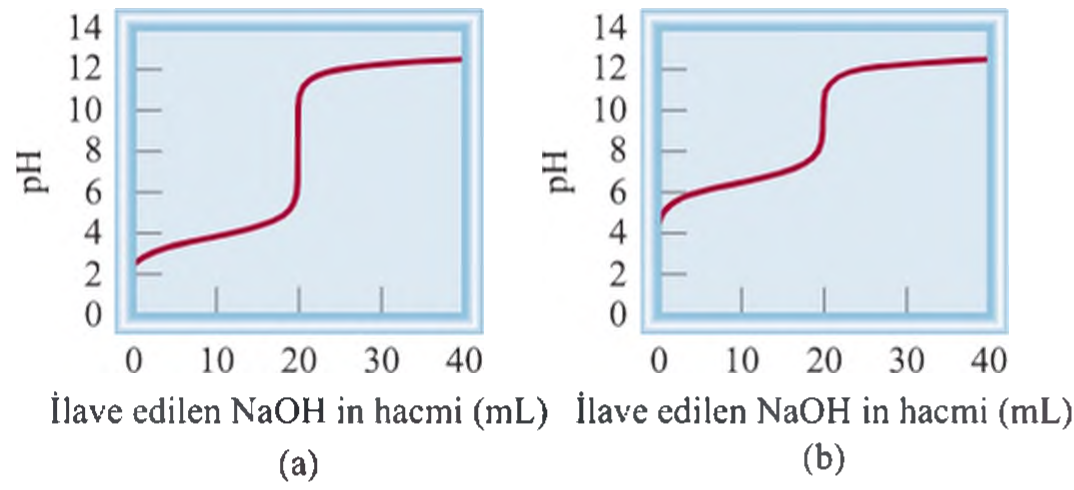
- 16.139 (a) Tamamıyla ayrıştığını ve iyon çifti oluşmadığını varsayarak, 0.50 M NaI çözeltisinin donma noktasını hesaplayınız. (b) Çözeltideki serbest  $\text{I}^-$  iyonlarının tamamını tepkimeye sokacak yeterlikte  $\text{HgI}_2$  (az çözünen bir bileşiktir) çözeltiye katıldıktan sonra donma noktası ne olur? Hacmin değişmediğini varsayınız.

- 16.140** 200 mL 0.100 M  $\text{MgCl}_2$ 'ye aşağıdaki çözünebilir tuzların her birinden her hangi bir çökme olmaksızın ilave edilebilecek maksimum miktarı gram olarak bulunuz: (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (b)  $\text{AgNO}_3$ , (c)  $\text{KOH}$  Hacmin sabit kaldığını varsayınız.

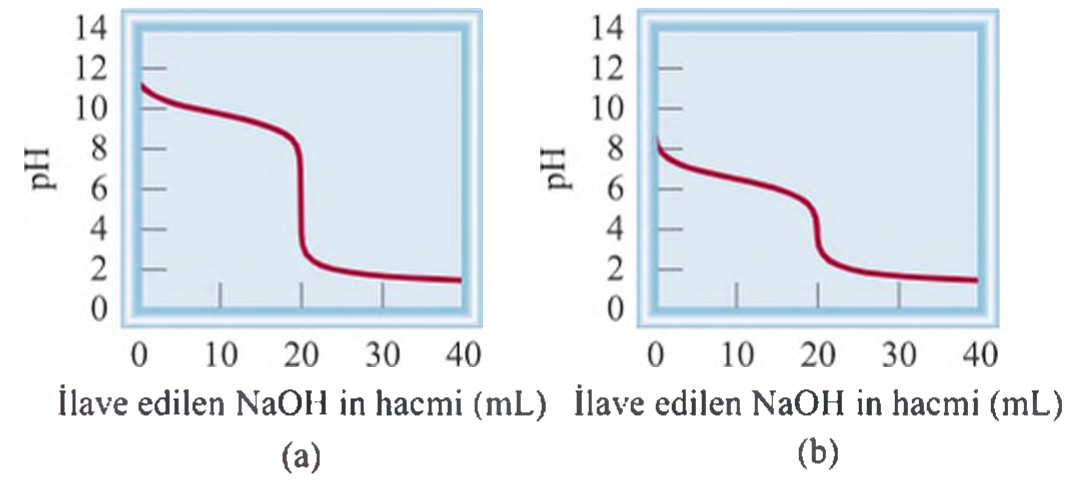
- 16.141  $5^\circ\text{C}$ 'deki 1 L'lik doymuş gümüş karbonat çözeltisi, gümüş karbonatı parçalamaya yetecek kadar HCl ile muamele ediliyor. Açığa çıkan karbon dioksit, 19 mL'lik bir şişede toplanıyor ve  $25^\circ\text{C}$ 'de 114 mmHg basınç uyguluyor.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 'ün  $5^\circ\text{C}$ 'deki  $K_{sp}$ 'si nedir?

- 16.142** Sayfa 774'deki iki titrasyon eğrisi aynı derişimdeki iki zayıf asidin NaOH gibi kuvvetli bir bazla titrasyonunu göstermektedir. Bu iki zayıf asitten hangisinin daha kuvvetli olduğunu, grafik üzerindeki üç gözleme dayandırarak belirleyiniz.





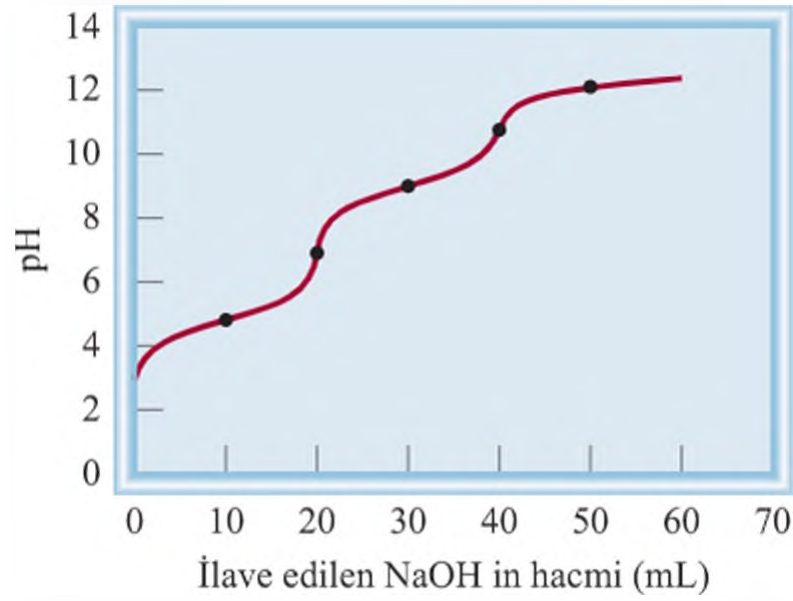
16.143 Aşağıdaki iki titrasyon eğrisi aynı derişimdeki iki zayıf bazın HCl gibi kuvvetli bir asitle titrasyonunu göstermektedir. Bu iki zayıf bazdan hangisinin daha kuvvetli olduğunu, grafik üzerindeki üç gözleme dayandırarak belirleyiniz.



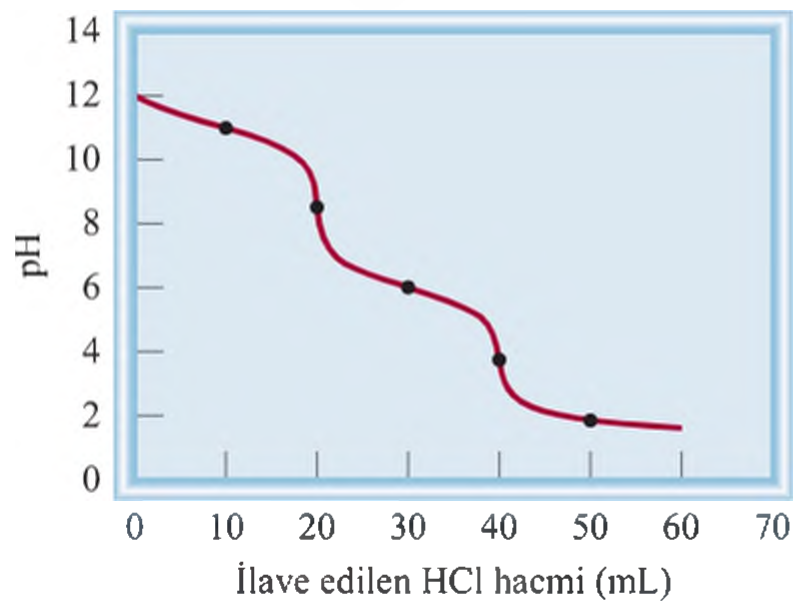
16.144 0,100 M 100 mL'lık bir  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi 0,100 M 100 mL'lık bir  $\text{Ba(OH)}_2$  çözeltisiyle karıştırılıyor. Toplam karışımındaki iyonların derişimlerini hesaplayınız.

### Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

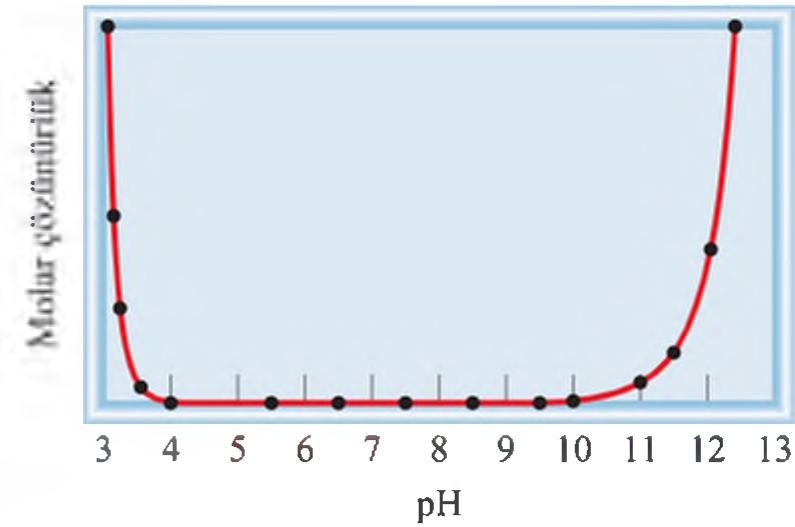
16.145 Aşağıda gösterilen titrasyon eğrisi NaOH çözeltisine karşı iki protonlu bir zayıf asidin ( $\text{H}_2\text{A}$ ) titrasyonunu göstermektedir. İşaretli noktadaki önemli türleri belirleyiniz ve asidin  $\text{p}K_{a1}$  ve  $\text{p}K_{a2}$  değerlerini tahmin ediniz.



16.146 Aşağıda gösterilen titrasyon eğrisi HCl çözeltisine karşı dibazik bir zayıf bazın (örneğin, iki tane  $-\text{NH}_2$  grubunu içeren bir bileşiğin) titrasyonunu göstermektedir. İşaretli noktadaki önemli türleri belirleyiniz ve bazın  $\text{p}K_{b1}$  ve  $\text{p}K_{b2}$  değerlerini tahmin ediniz.



16.147 Amfoterik alüminyum hidroksitinin  $[\text{Al(OH)}_3]$ , düşük ve yüksek pH'larda çözünürlüğünü hesaplamak için uygun eşitlikler kullanınız.



16.148 Gümüş bromürün ( $\text{AgBr}$ ), demir(II) hidroksitten daha büyük bir çözünürlük çarpımına sahip olduğunu Çizelge 16.2'den görebiliriz. Bu durum,  $\text{AgBr}$ 'ün  $\text{Fe(OH)}_2$ 'den daha çok çözünebilir olduğu anlamına gelir mi?

16.149 Aspirin  $\text{p}K_a = 3.5$  olan zayıf bir asittir. Aşağıdaki vücut sıvılarında nötral (protonlanmış) aspirinin proton kaybetmiş asirine oranı nedir? (a) tükürük (b) midedeki mide suyu ve (c) kan.

### Aıştırma Cevapları

**16.1** 4,01; 2,15. **16.2** (a) ve (c). **16.3** 9,17; 9,20.

**16.4**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  türlerini 0,60:1,0 mol oranında tartınız. 1 L çözelti hazırlamak için yeterince suda çözünüz. **16.5** (a) 2,19, (b) 3,95, (c) 8,02, (d) 11,39.

**16.6** 5,92. **16.7** (a) Bromofenol mavisi, metil oranj, metil kırmızı ve klorfenol mavisi; (b) timol mavisi, bromfenol mavisi ve metil oranj dışında hepsi. (c) kresol kırmızısı ve fenolftalein. **16.8**  $2,0 \times 10^{-14}$ . **16.9**  $1,9 \times 10^{-3}$  g/L.

**16.10** Hayır. **16.11** (a)  $> 1,6 \times 10^{-9}$  M, (b)  $> 2,6 \times 10^{-6}$  M **16.12** (a)  $1,7 \times 10^{-4}$  g/L, (b)  $1,4 \times 10^{-7}$  g/L. **16.13** (a) Asit çözeltisinde daha çok çözünür, (b) asit çözeltisinde daha çok çözünür, (c) yaklaşık aynı. **16.14**  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  çökeleği oluşacak. **16.15**.  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-13}$  M,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,017$  M.  $[\text{NH}_3] = 0,23$  M. **16.16**  $3,5 \times 10^{-3}$  mol/L



## Haşlanmış Katı Bir Yumurta

Çoğumuz haşlanmış katı yumurta yemekteyiz. Bu yumurtaları pişirmek kolaydır ve besleyicidir. Ancak en son ne zaman bir yumurtanın kaynama sürecini düşündünüz veya haşlanmış katı bir yumurtaya dikkatlice baktınız. Bir yumurta pişerken bir çok ilginç kimyasal ve fiziksel değişiklikler meydana gelmektedir.

Bir tavuk yumurtası aslında karmaşık bir biyokimyasal sistemdir, ancak biz burada yumurta kabuğunu soyduktan sonra içini açıp, onun üç ana kısmı üzerinde duracağız. Bunlar yumurtanın kabuğu, yumurta beyazı veya *akı*, ve yumurta sarısıdır. Yumurta kabuğu dış çevreden iç bileşenleri korumakla beraber havanın geçebileceği bir çok mikroskopik gözeneğe de sahiptir. Yumurta akını yaklaşık yüzde 88'i su ve yüzde 12'si proteindir. Yumurta sarısı ise yüzde 50 su, yüzde 34 yağ, yüzde 16 protein, ve az miktarda da  $Fe^{2+}$  iyonları şeklinde demir içermektedir.

Proteinler aminoasitlerden oluşan polimerlerdir. Çözeltide, protein molekülünün her uzun zinciri üzerindeki hidrofobik kısımları içe gömülüdür ve hidrofilik kısımları ise çözelti ile temas halinde olacak şekilde dış yüzeye doğrudur. Bu durum, proteinin normal fizyolojik işlevlerinin gerçekleşmesine izin veren kararlı veya *tabii* bir durumdur. Isı protein moleküllerinin açılmasına veya denatüre olmasına neden olur. Ayrıca asit ve tuz (NaCl) gibi kimyasal maddelerde proteinleri denatüre edebilirler. Su ile teması önlemek için denatüre proteinlerin hidrofobik kısımları bir araya gelecek, veya yarı sert opak bir beyaz katı oluşturmak üzere pıhtılaşacaktır. Isıtma bazı proteinleri de parçalar ve böylece, içerisindeki kükürt hidrojenle birleşerek hidrojen sülfürü ( $H_2S$ ) oluşturur. Bazen haşlanmış bir yumurta kabuğu çatlandığında kötü kokulu bir gaz olarak hidrojen sülfürü hissedersiniz.

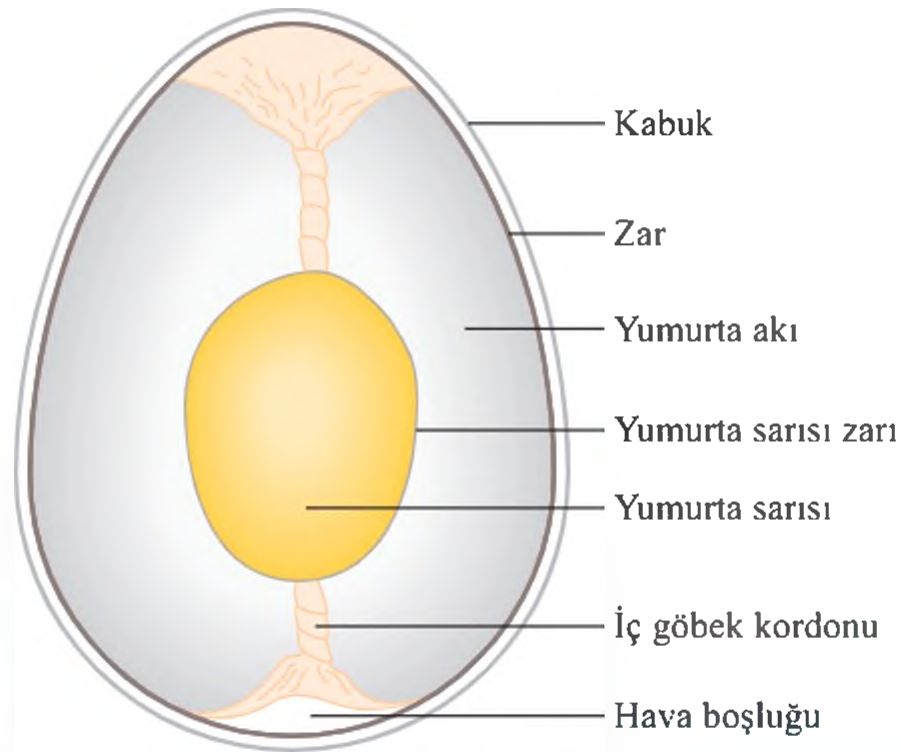
Aşağıda, haşlanmış katı yumurtalara ait fotoğraflar yer almaktadır. Solda, yaklaşık 12 dakika boyunca kaynamış bir yumurtayı ve sağda aşırı pişmiş bir yumurtayı görmekteyiz. Aşırı pişmiş yumurta sarısının dışının yeşil olduğuna dikkat ediniz.

Kaynayan bir yumurtada meydana gelen değişikliklerin kimyasal temeli nedir?

## Kimyasal İpuçları

1. Haşlanmış katı bir yumurta ile ilgili sık karşılaşılan bir sorun, su içerisinde kabuğun çatlamasıdır. Haşlanmış katı bir yumurta için önerilen yöntem, soğuk su içerisine yumurtayı yerleştirmek ve ardından suyu kaynama noktasına kadar getirmektir. Bu durumda

Bir yumurtanın şematik gösterimi. İç göbek bağları, yumurta sarısını kabuğa bağlayan ve böylece merkezde tutan bantlardır.



kabuğun çatlamasına neden olan nedir? Bir delik açmak, yani bir iğne ile kabuğu delmek, kabuğun çatlamasını nasıl önleyebilir? Haşlanmış katı yumurta eldesi için başarısız diğer bir yol, oda sıcaklığındaki veya buzdolabından alınan soğuk yumurtaları kaynamakta olan suya yerleştirmektir. Burada kabuğun çatlamasına neden olabilecek ek mekanizma nedir?

2. Pişirme esnasında yumurta kabuğu çatladığında göze hoş görünmeyen şekiller veya “flama” oluşturacak şekilde sıcak suyun içerisine yumurta beyazının bir kısmı sızar. Deneyimli bir aşçı bu oluşumu en aza indirmek için yumurtayı ısıtmadan önce suya tuz veya sirke ekler. Bu etkiyi gerçekleştiren kimyasal temeli açıklayınız.
3. Aşırı pişmiş bir yumurta sarısının dış tabakası üzerindeki yeşil maddeyi tanımlayınız ve bu maddenin oluşumunu temsil eden bir eşitlik yazınız. Eğer aşırı pişmiş yumurta kaynar sudan çıkarıldıktan hemen sonra soğuk suya tutulursa hoş görünmeyen “yeşil yumurta sarısı” ortadan kaldırılabılır veya en aza indirilebilir. Bu etki yeşil maddeyi nasıl ortadan kaldırabilmektedir?
4. Kabuğu çatlatmadan, çiğ bir yumurtayı haşlanmış katı bir yumurtadan ayırt etmenin yolu, yumurtayı hızla döndürmektir. Bu yöntem nasıl çalışır?



12 dakika haşlanmış katı yumurta (soldaki) ve aşırı pişmiş katı yumurta (sağdaki).



*Demir(II) sülfür*



# Entropi, Serbest Enerji ve Denge



Termodinamik yasaları, içten yanmalı otomobil motorlarında olduğu gibi, ısınnın en fazla ne kadarının işe dönüştürülebileceğini ortaya koyar.

## Bölüm Başlıkları

- 17.1** Termodinamiğin Üç Yasası
- 17.2** İstemli Olaylar
- 17.3** Entropi
- 17.4** Termodinamiğin İkinci Yasası
- 17.5** Gibbs Serbest Enerjisi
- 17.6** Serbest Enerji ve Kimyasal Denge
- 17.7** Canlı Sistemlerin Termodinamiği

## Toplu Bakış

- Bu bölüm, termodinamiğin üç yasasının incelenmesi ve istemli olayların doğasıyla başlamaktadır. (17.1 ve 17.2)
- Daha sonra, bir tepkimenin istemliliğini tahmin etmek için termodinamik bir fonksiyon olan entropiyi ele alacağız. Entropinin ilke olarak moleküller düzeydeki bir sistemin mikrohallerine bağlı olarak hesaplanabileceğini göreceğiz. Entropinin kalorimetrik yöntemle pratik olarak belirlenebildiğini ve birçok maddenin standart entropi değerlerinin bilindiğini öğreneceğiz. (17.3)
- Termodinamiğin ikinci yasası, evrenin entropisinin istemli olaylarda arttığını ve dengedeki sistemlerde değişmediğini ortaya koymaktadır. Bir sistem ve çevresinin entropi değişiminin, evrenin entropi değişimi ile bağlantılı olarak nasıl hesaplanabileceğini öğreneceğiz. Maddelerin mutlak entropilerinin belirlenmesini sağlayan termodinamiğin üçüncü yasasını da tartışacağız. (17.4)
- Gibbs serbest enerjisi olarak adlandırılan ve sisteme odaklı yeni bir termodinamik fonksiyonu göreceğiz. Gibbs serbest enerjideki değişim, istemlilik ve dengenin öngörülmesinde kullanılabilir. Standart koşullarda Gibbs serbest enerjideki değişim, bir tepkimenin denge sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir. (17.5 ve 17.6)
- Bölüm, termodinamiğin canlı sistemlere nasıl uygulanabileceğinin incelenmesi ile sonlandırılacaktır. Bu kesimde, birçok biyolojik süreçte hayati rol oynayan eşleşmiş tepkimeleri de göreceğiz. (17.7)

**T**ermodinamik yoğun ve kapsamlı bir bilim alanı olup, ısı ile diğer enerji türleri arasındaki dönüşümü inceler. Termodinamik, bir sistemden deneysel olarak elde edilecek verilerin değerlendirilmesiyle, daha fazla deney yapmadan sistemde olabilecek başka değişimler hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Örneğin, 6. Bölümde tepkimeye katılan tepken ve ürünlerin standart oluşum entalpilerinden tepkime entalpisinin hesaplanabileceğini görmüştük. Bu bölümde, termodinamiğin ikinci yasası ve Gibbs serbest enerji fonksiyonu verilmektedir. Ayrıca, Gibbs serbest enerjisi ile kimyasal denge arasındaki bağıntı da tartışılacaktır.

## 17.1 Termodinamiğin Üç Yasası

6. Bölümde gördüğümüz gibi, termodinamiğin birinci yasasına göre enerji bir halden diğerine dönüştürülebilir, ancak vardan yok yoktan da var edilemez. Bir sistemin sabit basınç altında aldığı ya da verdiği ısı enerjisinin değişimi ölçülebilir. Bu değişimi kimyacılar entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) olarak tanımlarlar.

Termodinamiğin ikinci yasası kimyasal tepkimelerin neden belli bir yönde yürüme eğilimi gösterdiklerini açıklar. Üçüncü yasa ise ikinci yasanın uzantısı olup Kesim 17.4’de kısaca incelenecektir.

## 17.2 İstemli Olaylar

Kimyacılar açısından, termodinamik çalışmalarının temel amaçlarından birisi, tanımlanan koşullarda (örneğin, belirli bir sıcaklık, basınç ve derişimde) bir araya getirilen tepkenlerin tepkime verip vermeyeceğinin öngörülmesidir. Böyle bir bilgi, bir araştırma laboratuvarında herhangi bir bileşiğin sentezlenip sentezlenemeyeceğini, endüstriyel ölçekte üretilip üretilenemeyeceğini veya bir canlı hücresindeki karmaşık biyolojik olayları anlamak açısından oldukça önemlidir. Belirli koşullarda kendiliğinden yürütebilen tepkimeler *istemli tepkimeler* olarak adlandırılır. Belirli koşullar altında kendiliğinden yürümeyen tepkimeler ise *istemsiz tepkimeler*dir. Aşağıda verilen örneklerde olduğu gibi, istemli olan fiziksel ve kimyasal birçok olayla her gün karşılaşırız.

- Bir şelalenin aşağıya doğru akışı istemlidir ve yukarı doğru asla akamaz.
- Kesme şeker bir fincan kahve içinde kendiliğinden çözünür, ama çözünmüş şeker kendiliğinden ilk şekline dönüşmez.
- Su 0°C’nin altında kendiliğinden donar ve buz 0°C’nin üzerinde kendiliğinden erir (1 atm’ de).
- Isı sıcak bir cisimden soğuk bir cisme kendiliğinden akar ancak bunun tersi asla olmaz.
- Bir gazın içi boşaltılmış bir balona doğru genleşmesi istemli bir olaydır [Şekil 17.1(a)]. Bunun tersi, yani tüm moleküllerin kendiliğinden bir balonda toplanması istemsizdir [Şekil 17.1(b)].
- Bir parça sodyum metali su ile şiddetli tepkime vererek, sodyum hidroksit ve hidrojen gazı verir. Buna karşılık, hidrojen gazı sodyum hidroksitle tepkime vererek su ve sodyum metali oluşturmaz.
- Demir, su ve oksijen ile tepkimeye girerek pas oluşturur, ancak pas kendiliğinden tekrar demire dönüşmez.

Bu örnekler, bir yönde istemli olan olayların, aynı koşullarda ters yönde istemsiz olduğunu gösterir.

İstemli olayların bir sistemin enerjisini nasıl düşürdüğünü, bir topun yokuş aşağı yuvarlanması ya da bir saatteki zembereğin boşalmasıyla açıklayabiliriz. Benzer

İstemli bir tepkimenin anlık bir tepkime olması gerekmez.

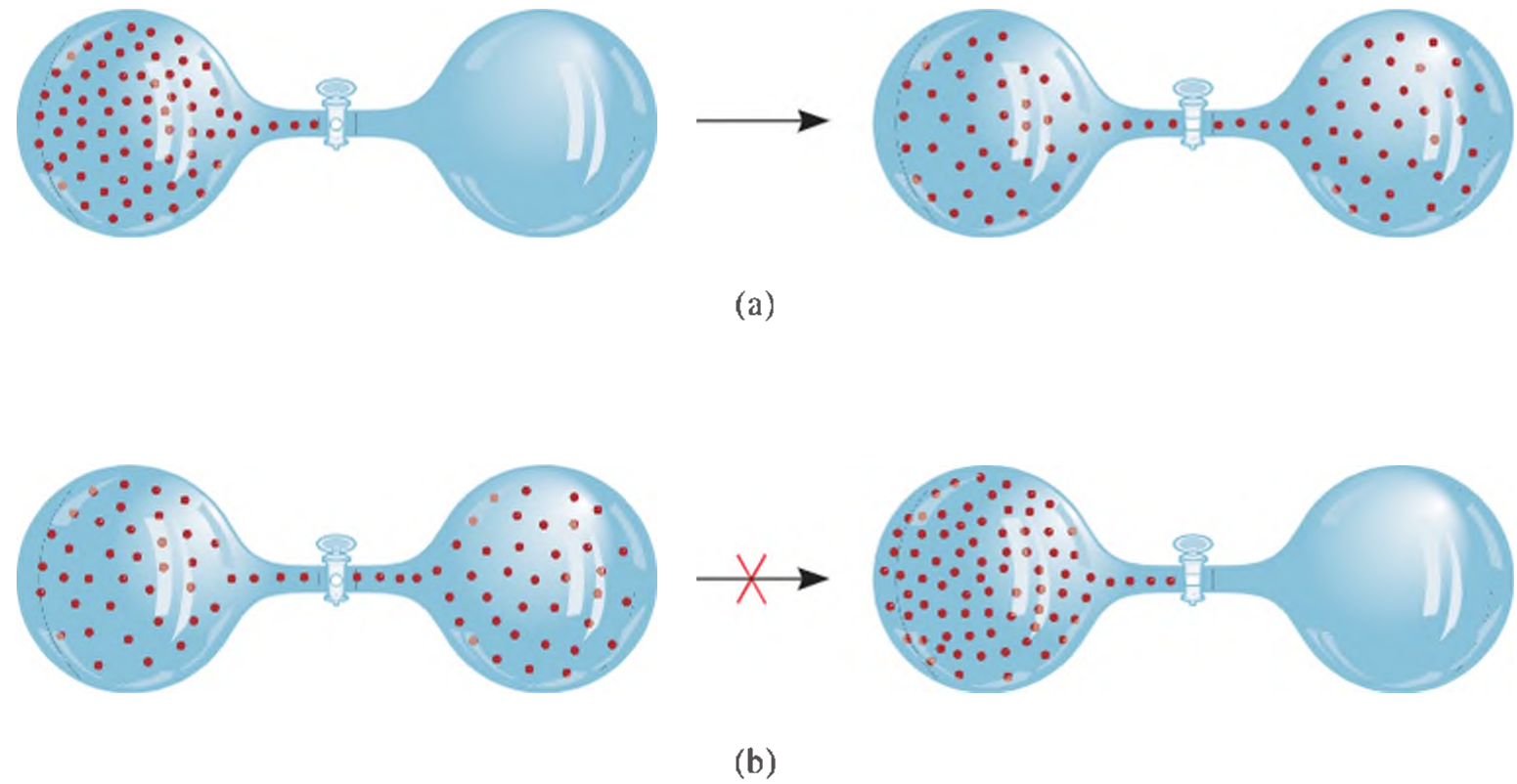


İstemli ve istemsiz bir olay.

© Harry Biss. Orijinali "New Yorker Magazine" de basılmıştır.

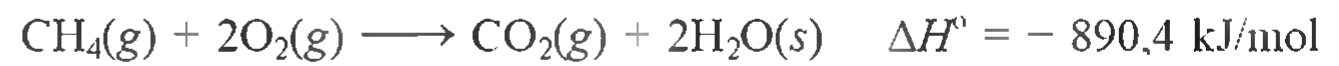


**Şekil 17.1** (a) İstemli bir olay. Vana açıldığında moleküller iki balona eşit olarak yayılır. (b) İstemsiz bir olay. Vana açıldığında moleküller tek bir balonda toplanmaz.

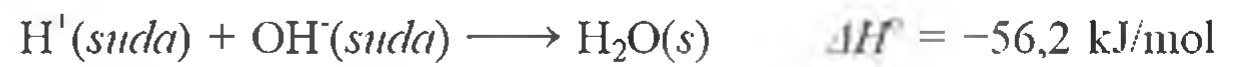


Aktifleşme enerjisi engeli nedeniyle, tepkimenin görünebilir bir hızla yürümesi için bir miktar enerji girdisine gereksinim vardır.

şekilde, birçok ekzotermik tepkime de istemlidir. Örneğin metanın yanması:



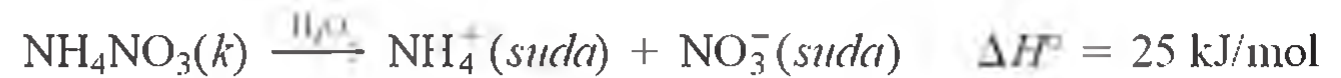
Diğer bir örnek ise asit-baz nötralleşme tepkimesidir:



Şimdi de bir katının sıvıya dönüştüğü endotermik olayı düşünelim.



Görüldüğü gibi, istemli olayların sistemin enerjisini düşürdüğü kabulü her zaman doğru değildir. Deneyler, endotermik bile olsa  $0^\circ\text{C}$ 'nin üstünde buzun kendiliğinden eridiğini göstermektedir. Bu duruma bir başka örnek amonyum nitratın suda çözünmesidir:



HgO ısıtıldığında Hg ve  $\text{O}_2$  vererek bozunur.

Bu tepkime endotermiktir, ancak istemlidir. Civa (II) oksidin bozunması da endotermiktir. Ancak oda sıcaklığında istemsiz olan bu tepkime yüksek sıcaklıklarda istemli hale gelir.



Yukarıdaki örneklerden ve benzer birçok tepkimeden şu sonucu çıkarabiliriz: Bir tepkimenin ekzotermik olması istemli olma eğilimini artırır, ancak garanti etmez. Endotermik bir tepkimenin istemli olma olasılığı olduğu gibi, ekzotermik bir tepkimenin de istemsiz olma olasılığı vardır. Diğer bir ifadeyle, sadece sistemdeki enerji değişimlerini esas alarak bir tepkimenin istemli olup olmadığına karar veremeyiz. Bu tür bir kararı vermek için, *entropi* olarak adlandırılan bir başka termodinamik niceliğe daha gereksinim vardır.

### 17.3 Entropi

Bir olayın istemliliğini öngörebilmek için entropi olarak adlandırılan yeni bir termodinamik niceliği tanımlamaya gereksinim vardır. **Entropi (S)** sıklıkla, sistemin enerjisinin olası haller arasında nasıl dağıldığının bir ölçüsü olarak tanımlanır. Sistemin

düzensizliği ne kadar büyükse entropisinde o kadar büyüktür. Birçok olay entropi değişimi ile birlikte gerçekleşir. Bir fincan sıcak suyun, su moleküllerinin enerjisinin moleküllerin değişik halleri arasındaki dağılımına bağlı olarak belirli bir entropisi vardır (örneğin, su moleküllerinin öteleme, dönme ve titreşim hareketlerine eşlik eden enerji halleri gibi). İçinde sıcak su bulunan bir fincan masa üstüne bırakılırsa, su daha soğuk olan çevresine enerjisini vererek ısı kaybeder. Sonuç olarak, bu enerjinin hava moleküllerin daha fazla sayıda mikrohalleri arasındaki dağılımıyla, çevrenin entropisi toplamda artar.

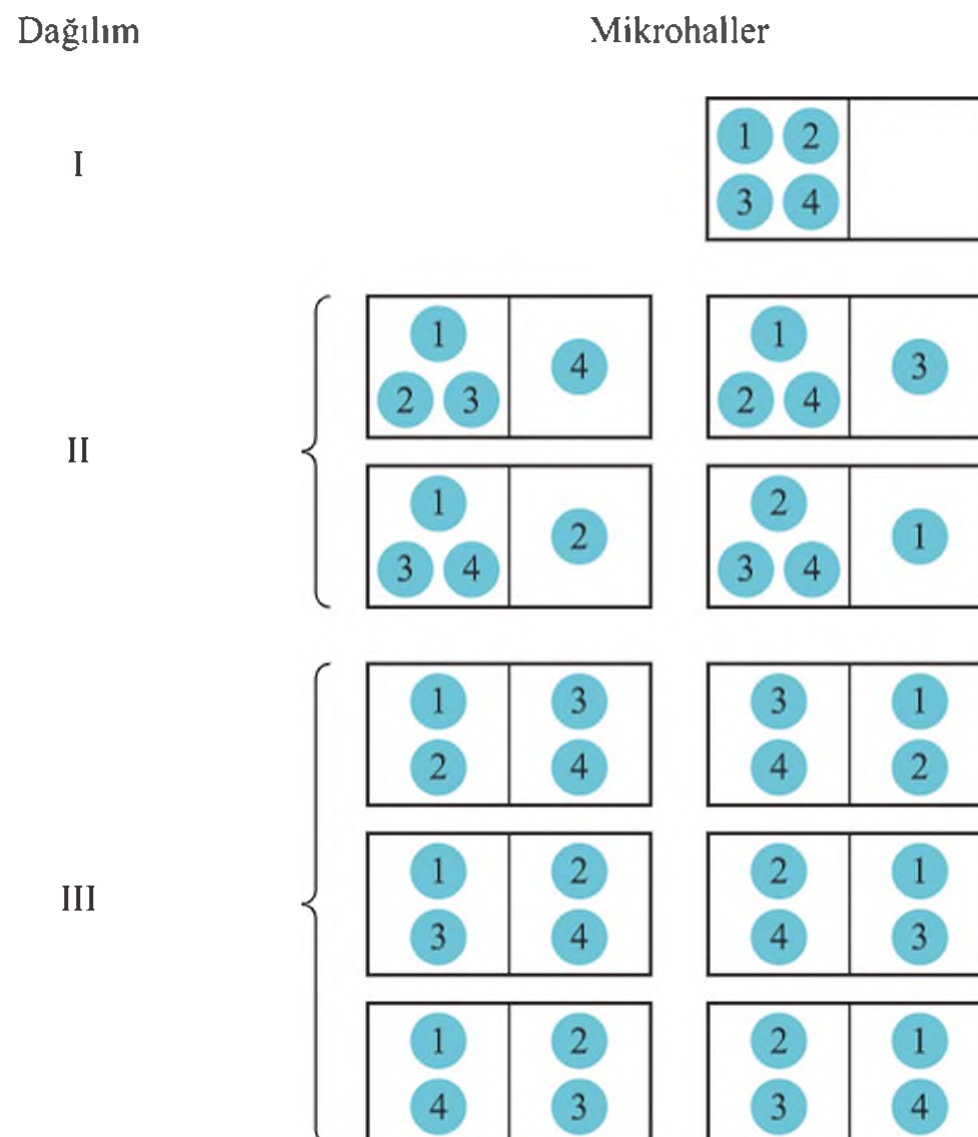
Bir başka örnek olarak, Şekil 17.1'de gösterilen durumu ele alalım. Vana açılmadan önce sistemin belirli bir entropisi vardır. Vana açıldığı zaman, gaz molekülleri iki balonun tamamını doldururlar. Moleküllerin hareket edebileceği hacmin büyümesiyle, öteleme hareketlerini karşılayan enerji seviyelerinin aralığı daralır ve mikrohaller artar. Bunun sonucu olarak, daha dar enerji aralığında hareket sağlanabileceğinden sistemin entropisi artar.

Kuantum mekanik hesaplarına göre, öteleme enerji seviyeleri arasındaki mesafe kabın hacmi ve moleküllerin kütlesi ile ters orantılıdır.

## Mikrohaller ve Entropi

İstemli olaylarda entropi değişimi (artışı) ile ilişkili olan termodinamiğin ikinci yasasına girmeden önce, entropinin daha uygun bir tanımını yapmak yararlı olur. Bunun için, Şekil 17.2'de gösterildiği gibi dört molekülün iki eşit bölmede dağıldığı basit bir sistemi ele alalım. Tüm moleküllerin (1,2,3,4) soldaki bölmede bulunması için bir yerleşim olasılığı vardır. Sol bölmede üç, sağ bölmede bir molekülün bulunma olasılığı ise dördür. Her iki bölmede ikişer molekülün bulunma olasılığı da altıdır. Bu moleküllerin toplam onbir farklı yerleşim olasılığı, mikroskopik yapı, ya da mikrohal olarak tanımlanır. Benzer mikrohallerin her biri dağılım olarak adlandırılır<sup>1</sup>. Gördüğünüz gibi, altı farklı

<sup>1</sup>Dört molekülün iki bölme içinde başka dağılım olasılıkları da vardır. Dört molekülün hepsini sağdaki bölmeye yerleştirmek (bir olasılık) ve sağdaki bölmede üç molekül soldakinde bir molekül (dört olasılık) olarak yerleştirmek de olanaklıdır. Bununla birlikte, Şekil 17.2'de gösterilen dağılım buradaki tartışma için yeterli görülmüştür.



**Şekil 17.2** Dört molekülün iki bölme arasındaki bazı olası dağılımları. I. dağılım bir tek şekilde olabilir (dört molekülün tamamı sol bölmede) ve sistem tek mikrohalledir. II. dağılım dört farklı şekilde olabilir ve dört farklı mikrohalledir. III. dağılımda altı olasılık vardır ve sistem altı farklı mikro halde bulunabilir.





Ludwig Boltzmann'ın Viyana'daki mezar taşı üzerinde onun ünlü eşitliği kazınmıştır. "log<sub>e</sub>" yerine "log" yazılmış olup bu doğal logaritma yani "ln" dir.

mikro yapının yani dağılımın oluşabildiği III. dağılım en olasıdır. Sadece bir mikro yapının oluştuğu I. dağılım ise en az olasıdır. Bu analizler sonucunda, belirli dağılımların (hallerin) olabilirliğinin mikro yapı (mikro hal) sayısına bağlı olduğu sonucuna varabiliriz. Moleküllerin sayısı makro ölçeğe çıkarıldığında, pek çok mikrohal ve buna bağlı olarak pek çok dağılım olasılığı olacağından bu iki bölmedeki dağılımların sayısını belirlemek oldukça zor olacaktır.

1868 yılında Boltzmann, bir sistemin entropisinin, sistemin mikrohallerinin ( $W$ ) doğal logaritması ile bağımlı olduğunu göstermiştir.

$$S = k \ln W \quad (17.1)$$

Burada  $k$  Boltzman sabitidir ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K). Buna göre  $W$  ne kadar büyükse sistemin entropisi de o kadar büyüktür. Entalpi gibi, entropi de bir hal fonksiyonudur (Kesim 6.3'e bakınız). Bir sistemde belirli bir süreci ele alalım. Entropi değişimi  $\Delta S$ 'dir.

$$\Delta S = S_s - S_i \quad (17.2)$$

Burada  $S_i$  ve  $S_s$  sistemin ilk ve son hallerindeki entropilerini göstermektedir. Eşitlik 17.1' den.

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W_s - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_s}{W_i} \end{aligned} \quad (17.3)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada  $W_i$  ve  $W_s$  sırasıyla ilk ve son koşullardaki mikro hallerin sayısını göstermektedir. Buna göre,  $W_s > W_i$  olduğu zaman,  $\Delta S > 0$  olmakta, yani sistemin entropisi artmaktadır.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Sayfa 781'deki dip notu esas alarak, Şekil 17.2'de verilmeyen dağılımları gösteriniz.

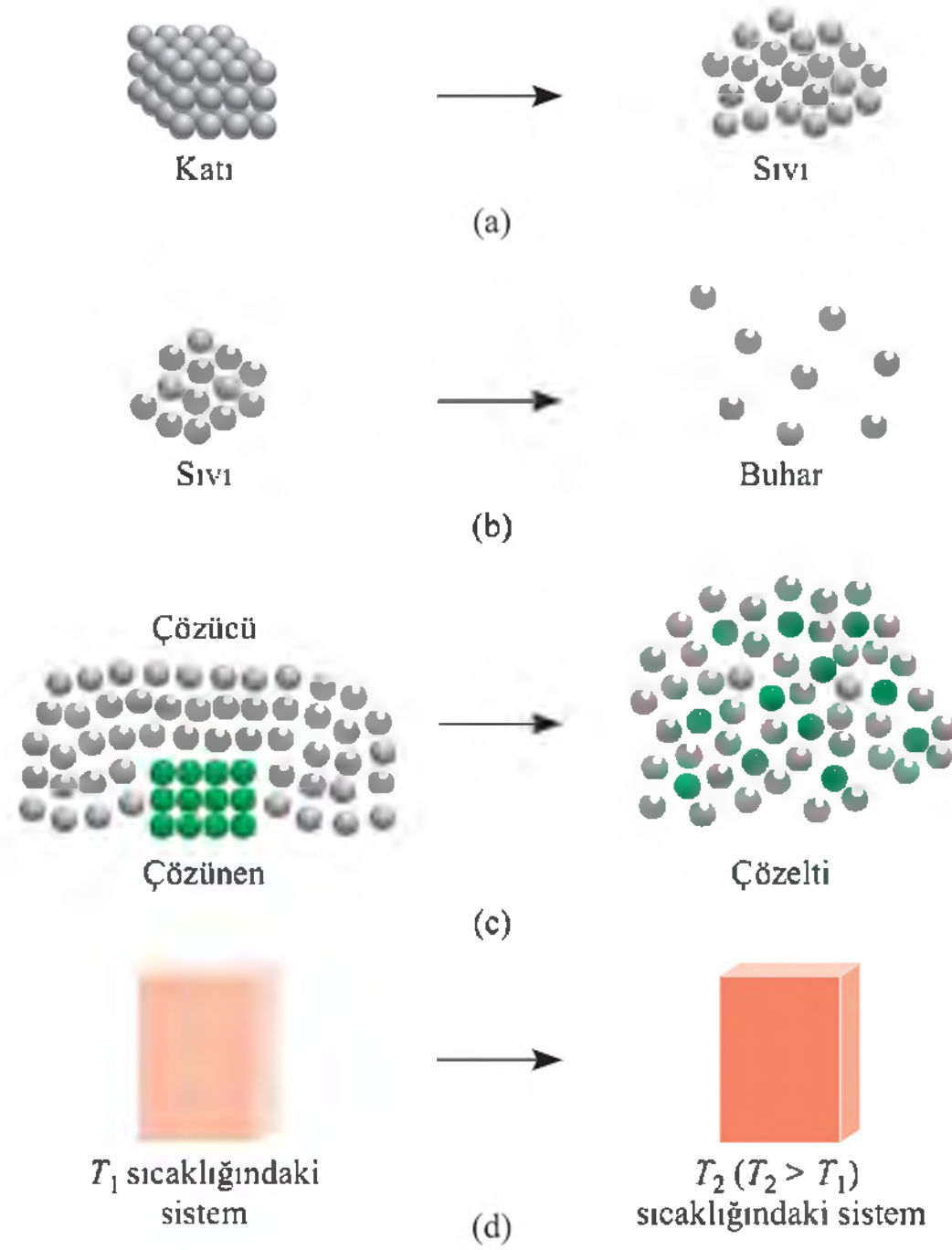
### Entropi Değişimleri

Daha önce bir sistemin entropisinin artışı, enerji dağılımının artışı ile açıkladık. Entropinin enerji dağılımına bağlı olarak artışının nitel açıklanması ile sistemin mikro hallerine bağlı olarak yapılan nicel açıklanması arasında Eşitlik (17.1) uyarınca bir ilişki vardır. Buna göre vardığımız sonuçlar şunlardır:

- Bir sistemin enerji dağılımına bağlı mikro yapısı ne kadar az ise (küçük  $W$ ), o kadar düşük entropiye sahiptir.
- Bir sistemin enerji dağılımına bağlı mikro yapısı ne kadar fazla ise (büyük  $W$ ), o kadar yüksek entropiye sahiptir.

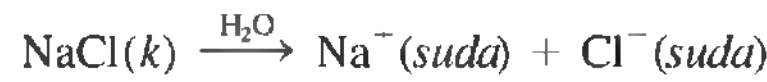
Bundan sonra, bir sistemin mikro yapılarının sayısına bağlı olarak entropisinin değişimini gösteren birçok olay üzerinde duracağız.

Şekil 17.3'de verilen durumları düşünelim. Bir katıda atom ya da moleküller sabit konumlarda bulunurlar ve buna göre mikrohallerinin sayısı küçüktür. Erime işlemi ile atom ya da moleküller örgü noktalarından ayrılırlar ve daha çok mikro hallerde bulunabilirler. Sonuçta, tanecikler çok sayıda farklı düzende olabileceğinden, mikro hal-



**Şekil 17.3** Sistemin entropisinde artışa yol açan olaylar: (a) erime:  $S_{sıvı} > S_{katı}$ ; (b) buharlaşma:  $S_{buhar} > S_{sıvı}$ ; (c) çözünme:  $S_{çözelti} > S_{çözünen}$ ; (d) ısıtma:  $S_{T_2} > S_{T_1}$ .

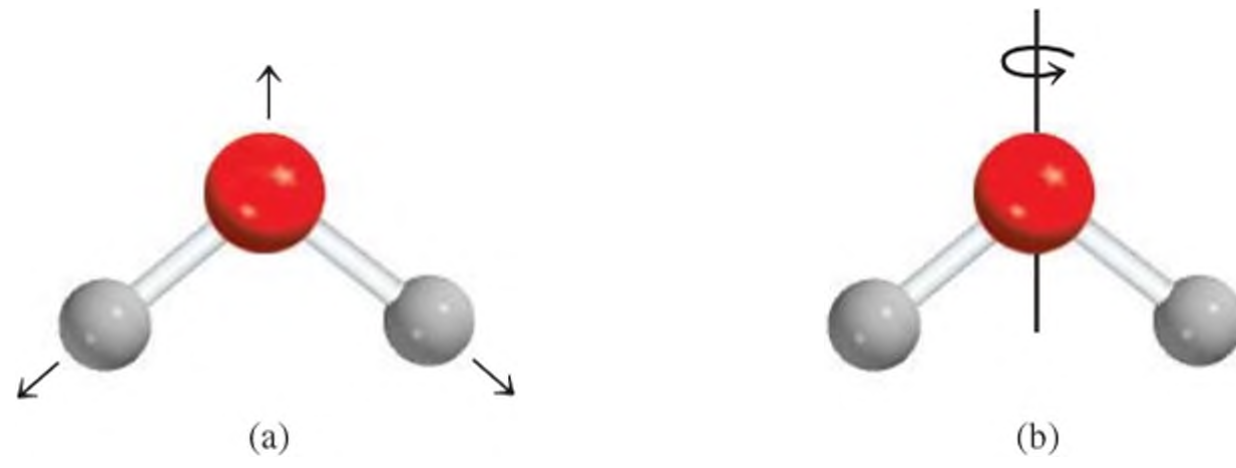
lerin sayısı artar. Mikrohallerin sayısı arttığından, “düzenli  $\rightarrow$  düzensiz” faz dönüşümü entropide bu artışa neden olur. Benzer şekilde, buharlaşma olayının da sistemin entropisinde bir artışa yol açacağını söyleyebiliriz. Gaz fazındaki moleküllerin daha çok yer işgal etmeleri ve buna bağlı olarak sıvı fazdakinden daha çok mikrohallere sahip olmalarından dolayı, buharlaşma işlemindeki entropi artışı erimeden çok daha fazla olur. Çözünme olayı da genellikle entropi artışına neden olur. Örneğin, bir şeker kristali suda çözündüğünde katının oldukça düzenli olan yapısı ve suyun kısmen düzenli olan yapısı bozulur. Oluşan çözelti, saf çözünen ve saf çözüciye göre daha fazla mikrohallere sahip olur. NaCl gibi iyonik bir katı suda çözündüğü zaman, entropi artışına iki faktörün katkısı vardır. Bunlar, çözünme işlemi (çözünenin çözücü ile karıştırılması) ve bileşiğin iyonlara ayrışmasıdır:



Bilindiği gibi tanecik sayısı arttıkça mikrohallerin sayısı da artar. Ancak burada, su moleküllerinin iyonlar çevresinde daha düzenli olmalarını sağlayan hidratlaşmayı da düşünmek zorundayız. Bu olay çözücü moleküllerinin mikrohallerin sayısını düşürdüğü için entropiyi de düşürür.  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi boyutları küçük ve yüksek iyon yüküne sahip türlerin hidratlaşmaları sonucundaki entropi azalması, karışma ve ayrışmadan dolayı gerçekleşen entropideki artışı bastırabilir. Bu durumda toplam entropi değişiminin negatif olması olasıdır. Isıtma da bir sistemin entropisini artırır. Moleküller, öteleme hareketi yanında dönme ve titreşim hareketleri de yapabilirler (Şekil 17.4). Sıcaklık artırıldığında molekül hareketlerine eşlik eden enerjiler de artar. Enerjideki bu yükselme kuantize enerji seviyeleri arasında dağılır. Sonuçta, yüksek sıcaklıkta daha çok mikrohaller oluşur. Bu nedenle, sistemin entropisi sıcaklık artışı ile daima artar.



**Şekil 17.4** (a) Su molekülünün titreşim hareketi. Görüldüğü gibi, atomlar okla işaretlenen yönde uzaklaşıp geri dönerek titreşimlerini tamamlamaktadır. (b) Su molekülünün oksijen üzerindeki eksene göre yaptığı dönme hareketi. Bir başka durum da molekülün titreşim ve dönme hareketini birlikte yapmasıdır.



### Çizelge 17.1

Bazı Maddelerin  
25°C'deki Standart  
Entropileri ( $S^\circ$ )

Madde	$S^\circ$ (J/K · mol)
H <sub>2</sub> O(s)	69,9
H <sub>2</sub> O(g)	188,7
Br <sub>2</sub> (s)	152,3
Br <sub>2</sub> (g)	245,3
I <sub>2</sub> (k)	116,7
I <sub>2</sub> (g)	260,6
C (elmas)	2,4
C (grafit)	5,69
CH <sub>4</sub> (metan)	186,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etan)	229,5
He(g)	126,1
Ne(g)	146,2

Bir atomun kendi eksenini etrafındaki spir(dönme) hareketi, çekirdek konumunu değiştiremediğinden dönme hareketi yerine geçmez.

### Standart Entropi

Entropinin moleküler düzeyde incelenmesinde Eşitlik (17.1) faydalı olmakla birlikte, çok sayıda molekül içeren makroskopik bir sistemin mikrohaller sayısını belirlemek zor olduğundan bir sistemin entropisini hesaplamak için pek kullanılmaz. Bunun yerine entropi, kalorimetrik yöntemlerle belirlenir. Gerçekte, bir sistemin mutlak enerjisini ya da entalpisini bulamadığımız halde, entropisinin mutlak değerini (mutlak entropi olarak adlandırılır) belirlemek olanaklıdır. 25°C ve 1 atm basınçtaki maddenin mutlak entropisine *standart entropi* adı verilir. (Standart hal sadece 1 atm basıncı gösterir. Burada 25°C sıcaklığın kullanılması çoğu tepkimenin oda sıcaklığında olmasından dolayıdır.) Çizelge 17.1'de bazı element ve bileşiklerin standart entropileri verilmiştir. Ek 3'de daha geniş bir liste vardır. Entropinin birimi J/K ya da 1 mol madde için J/K·mol'dür. Entropi değerleri genelde çok küçük olduğundan kJ'den den ziyade J olarak verilir. Element ve bileşiklerin entropileri pozitifdir (yani,  $S^\circ > 0$ ). Bunun tersine, kararlı haldeki elementlerin standart oluşum entalpileri ( $\Delta H_{ol}^\circ$ ) keyfi olarak sıfır alınır. Bileşikler için pozitif ya da negatif olabilir.

Çizelge 17.1'e baktığımızda, su buharının standart entropisinin sıvı sudan daha büyük olduğunu görürüz. Benzer şekilde, brom buharı sıvı bromdan, iyot buharı da katı iyottan daha büyük standart entropiye sahiptir. Aynı fazdaki farklı maddeler için, moleküler karmaşıklığı daha fazla olanlar daha yüksek entropiye sahiptirler. Örneğin, elmas ve grafitin her ikisi de katıdır. ancak elmas daha düzenli bir yapıya ve sonuçta daha az sayıda mikro hallere sahiptir (Şekil 11.28'e bakınız). Bu nedenle, elmas grafitten daha küçük standart entropiye sahiptir. Doğal gazdaki metan ve etana bakarsak, etan daha karmaşık bir yapıya ve dolayısı ile daha çok molekül hareketine sahiptir. Bu da etanın mikrohallerinin sayısını yükseltir. Bu nedenle etan bileşiği metandan daha yüksek standart entropiye sahiptir. Helyum ve neonun her ikisi de dönme ve titreşim hareketi yapamayan tek atomlu gazlardır. Mol kütlesi daha yüksek olan neonun standart entropisi helyumunkinden daha büyüktür. Ağır atomlar hafif atomlara göre, daha yakın enerji seviyelerine sahip olduklarından enerji seviyeleri arasında daha çok sayıda dağılıma sahiptirler ve buna bağlı olarak ağır atomlarda daha çok mikrohaller vardır.

<sup>1</sup>İyonların ayrı ayrı entropileri deneysel olarak belirlenemediğinden, kimyacılar çözeltideki hidrojen iyonunun entropisini keyfi olarak sıfır kabul etmişlerdir. Bu eşel bazında, klorür iyonunun entropisi belirlenebilir (HCl için ölçülenden), daha sonra sodyum iyonunun entropisi belirlenebilir (NaCl için ölçülenden) ve bu şekilde devam edilerek diğer iyonların entropileri de belirlenebilir. Ek 3'de görüldüğü gibi, bazı iyonların entropisi pozitif iken, bazılarınınki negatiftir. İşaretleri belirleyen, hidrojen iyonuna göre bağlı hidratlaşma dereceleri'dir. Bir iyonun hidratlaşma derecesi hidrojen'den fazla ise entropisi negatif değerli olmaktadır. Aksi durumda ise entropi pozitif değerlidir.

**Örnek 17.1**

Aşağıdaki olayların her birisi için entropi değişiminin sıfırdan büyük ya da küçük olduğunu tahmin ediniz: (a) etanolün donması, (b) oda sıcaklığında sıvı bromun beherde buharlaşması, (c) suda glukozun çözünmesi, (d) azot gazının 80°C'den 20°C'ye soğutulması.

**İzlenecek Yol** Hepsinde, entropi değişimini belirlemek için sistemin mikro hallerinin sayısının artıyor mu yoksa azalıyor mu olduğunu belirleriz. Mikrohallerin sayısında bir artma varsa  $\Delta S$ 'nin işareti pozitif, azalma varsa negatiftir.

**Çözüm** (a) Etanol donarken molekülleri bir konumda sabitlenir. Bu faz dönüşümü mikro hallerin sayısını azaltır ve sonuçta entropi azalır, yani  $\Delta S < 0$  olur.

(b) Bromun buharlaşması, mikrohallerin sayısını artırır. Çünkü  $\text{Br}_2$  molekülleri uzayda daha çok konuma yerleşebilirler. Bu nedenle  $\Delta S > 0$  olur.

(c) Glukoz elektrolit değildir. Çözünmeden dolayı glukoz ve su moleküllerinin karışması ve dağılması söz konusudur. Sonuçta  $\Delta S > 0$  olması beklenir.

(d) Soğutma, molekül hareketlerini azaltır. Bu da mikrohallerin sayısının azalmasına neden olur ve  $\Delta S < 0$ 'dır.

**Alıştırma** Aşağıdaki olayların her birisi için sistemin entropisi nasıl değişir? (a) su buharının yoğunlaşması, (b) aşırı doymun çözeltisinden şeker kristallerinin ayrılması, (c) hidrojen gazının 60°C'den 80°C'ye ısıtılması, (d) kuru buzun süblimleşmesi.



Brom oda sıcaklığında dumanlı bir sıvıdır.

Benzer problem: 17.5.

**17.4 Termodinamiğin İkinci Yasası**

Bir tepkimenin entropisi ve istemliliği arasındaki bağlantı *termodinamiğin ikinci yasası* ile açıklanabilir. *Evrenin entropisi istemli bir olayda artar, denge halindeki bir olayda ise değişmeden kalır.* Evren, sistem ve çevreden oluştuğundan, evrendeki entropi değişimi ( $\Delta S_{\text{cvr}}$ ), sistemdeki entropi değişimi ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) ile çevredeki entropi değişiminin ( $\Delta S_{\text{cev}}$ ) toplamıdır. Termodinamiğin ikinci yasası matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\text{İstemli bir olay için: } \Delta S_{\text{cvr}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{cev}} > 0 \quad (17.4)$$

$$\text{Dengedeki bir olay için: } \Delta S_{\text{cvr}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{cev}} = 0 \quad (17.5)$$

İkinci yasa, istemli bir değişimde, evrenin entropi değişiminin ( $\Delta S_{\text{cvr}}$ ) sıfırdan büyük olduğunu belirtir. Ancak, ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) ya da ( $\Delta S_{\text{cev}}$ ) için bir sınırlama getirmez. Buna göre, bu iki büyüklüğün toplamı sıfırdan büyük olduğu sürece, ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) ya da ( $\Delta S_{\text{cev}}$ ) den herhangi birinin negatif olması mümkündür. Dengedeki bir olay için ( $\Delta S_{\text{cvr}}$ ) sıfırdır. Bu halde, ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) ve ( $\Delta S_{\text{cev}}$ ) büyüklükçe eşit, ancak işaretçe zıt olmak zorundadır. ( $\Delta S_{\text{cvr}}$ )'in negatif olduğu bir tepkime tasarlanan yönde istemsiz, ancak *tersi* istemlidir.

**Sistemdeki Entropi Değişimi**

( $\Delta S_{\text{cvr}}$ )'i hesaplayabilmek için ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) ve ( $\Delta S_{\text{cev}}$ )'nin her ikisini de bilmemiz gerekir. Önce ( $\Delta S_{\text{sis}}$ ) üzerinde duralım. Sistemin aşağıdaki tepkime ile ifade edildiğini varsayalım:



Sadece entropi hakkında konuşmak bile evrenin entropisini artırır.



Tıpkı daha önce öğrendiğimiz tepkime entalpisinde olduğu gibi [Eşitlik (6.18)], *standart tepkime entropisi*  $\Delta S_{\text{tep}}^{\circ}$ 'de ürünler ve tepkenler arasındaki standart entropi farkından hesaplanabilir:

$$\Delta S_{\text{tep}}^{\circ} = [cS^{\circ}(\text{C}) + dS^{\circ}(\text{D})] - [aS^{\circ}(\text{A}) + bS^{\circ}(\text{B})] \quad (17.6)$$

Ya da genel olarak, toplamayı temsil eden  $\Sigma$  ve tepkimedeki stokiyometrik katsayılar  $m$  ve  $n$  olarak kullanılmak suretiyle aşağıdaki genel bağıntı ile hesaplama yapılabilir:

$$\Delta S_{\text{tep}}^{\circ} = \Sigma nS^{\circ}(\text{ürünler}) - \Sigma mS^{\circ}(\text{tepkenler}) \quad (17.7)$$

Pek çok bileşiğin standart entropi değerleri J/K·mol olarak verilir.  $\Delta S_{\text{tep}}^{\circ}$  değerini (bu değer  $\Delta S_{\text{sis}}^{\circ}$ 'e karşılıktır) hesaplamak için Ek 3'de verilen değerleri kullanınız, işlemleri Örnek 17.2'de olduğu gibi sürdürünüz.

### Örnek 17.2

Ek 3'de verilen standart entropi değerlerini kullanarak aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki entropi değişimlerini hesaplayınız.

- (a)  $\text{CaCO}_3(k) \longrightarrow \text{CaO}(k) + \text{CO}_2(g)$
- (b)  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{NH}_3(g)$
- (c)  $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2\text{HCl}(g)$

**İzlenecek Yol** Standart tepkime entropilerini hesaplamak için, tepkenler ve ürünlerin standart entropilerini Ek 3'den alıp Eşitlik 17.7'yi kullanabilirsiniz. Tepkime entalpilerinin hesaplanmasında izlenen yola benzer işlem yapınız [bakınız Eşitlik (6.18)] Stokiyometrik katsayıların birimi yoktur. Dolayısı ile  $\Delta S_{\text{tep}}^{\circ}$  J/K·mol biriminden bulunur.

#### Çözüm

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \Delta S_{\text{tep}}^{\circ} &= [S^{\circ}(\text{CaO}) + S^{\circ}(\text{CO}_2)] - [S^{\circ}(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(39,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Buna göre 1 mol  $\text{CaCO}_3$ , 1 mol  $\text{CaO}$  ve 1 mol  $\text{CO}_2$  vermek üzere bozunduğunda entropide 160,5 J/K·mol'lik bir artış olmaktadır.

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad \Delta S_{\text{tep}}^{\circ} &= [2S^{\circ}(\text{NH}_3)] - [S^{\circ}(\text{N}_2) + 3S^{\circ}(\text{H}_2)] \\ &= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Bu sonuç, 1 mol azot 3 mol hidrojenle 2 mol amonyak gazı oluşturduğundan entropide -199 J/K·mol'lik bir azalma olduğunu gösterir.

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad \Delta S_{\text{tep}}^{\circ} &= [2S^{\circ}(\text{HCl})] - [S^{\circ}(\text{H}_2) + S^{\circ}(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Bu sonuca göre, 1 mol  $\text{H}_2$  gazı ve 1 mol  $\text{Cl}_2$  gazından 2 mol  $\text{HCl}$  gazının oluşması, entropide 20 J/K·mol'lik küçük bir artışa neden olmuştur.

**Yorum**  $\Delta S_{\text{tep}}^{\circ}$  değerleri bu sistemin tümü için geçerlidir.

(Devamı)

**Alıştırma** Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki standart tepkime entropilerini hesaplayınız.

- (a)  $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g)$
- (b)  $3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
- (c)  $2\text{NaHCO}_3(k) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(k) + \text{H}_2\text{O}(s) + \text{CO}_2(g)$

Örnek 17.2'den elde edilen sonuçlar, diğer pek çok tepkime için gözlenenlerle uyum içindedir. Birlikte ele alındığında, bunların aşağıdaki genel kuralları desteklediği görülür.

- Bir tepkimede harcanandan daha çok gaz molekülü oluşursa [Örnek 17.2(a)],  $\Delta S^\circ$  pozitif olur.
- Gaz moleküllerinin toplam sayısı azalırsa [Örnek 17.2(b)],  $\Delta S^\circ$  negatif olur.
- Gaz moleküllerinin toplam sayısında net bir değişme yoksa [Örnek 17.2(c)],  $\Delta S^\circ$  pozitif ya da negatif olabilir, ancak sayısal değeri küçüktür.

Kolaylık açısından alt indis *tep*'i yazmayız.

Buna göre, gazların sıvı ve katılardan daha büyük entropiye sahip olmaları beklenen bir durumdur. Sadece sıvılar ve katıların katıldığı tepkimeler için  $\Delta S^\circ$  işaretini öngörmek oldukça zordur. Ancak, moleküllerin ve/veya iyonların toplam sayısında bir artma olduğunda, genellikle entropide de bir artış meydana gelir.

Örnek 17.3 tepkenler ve ürünlerin doğası bilindiğinde entalpi değişiminin nasıl öngörülebileceğini göstermektedir.

### Örnek 17.3

Aşağıdaki tepkimelerin her birinde sistemin entropi değişiminin pozitif mi yoksa negatif mi olduğunu belirleyiniz.

- (a)  $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(s)$
- (b)  $\text{NH}_4\text{Cl}(k) \longrightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$
- (c)  $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\text{HBr}(g)$

**İzlenecek Yol** Söz konusu tepkimelerde entropi değişiminin hesaplanması değil, işaretinin öngörülmesi istenmektedir. Entropide bir artışa neden olan faktörler: (1) yoğun fazdan buhar fazına dönüşüm ve (2) aynı fazda tepkenlerden daha çok ürün molekülü üreten bir tepkimenin varlığı. Tepkenler ve ürünlerin karmaşıklığının kıyaslanması da önemlidir. Genelde, daha karmaşık yapıli bileşikler daha yüksek entropiye sahiptir.

**Çözüm** (a) İki tepken molekülü bir ürün molekülü oluşturmak üzere birleşmiştir.  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü  $\text{H}_2$  ve  $\text{O}_2$  den daha karmaşık bir yapıya sahip olmasına karşın, bir molekülük net bir azalma ve gazların sıvıya dönüşmesi, mikrohallerin sayısını düşürecek ve sonuçta  $\Delta S^\circ$  negatif olacaktır.

(b) Bir katı iki gaz ürüne dönüşmektedir. Bu nedenle  $\Delta S^\circ$  pozitif olur.

(c) Tepkenler ve ürünler aynı sayıda molekül içermektedir. Ayrıca tüm moleküller iki atomludur ve bu nedenle benzer karmaşıklıktadırlar. Sonuçta,  $\Delta S^\circ$ 'ın işaretini tahmin edemeyiz ancak değişimin oldukça küçük olacağını söyleyebiliriz.

Benzer problemler: 17.13 ve 17.14.

**Alıştırma** Aşağıdaki tepkimelerin her birisi için beklenen entropi değişiminin işaretini nitel olarak tartışınız:

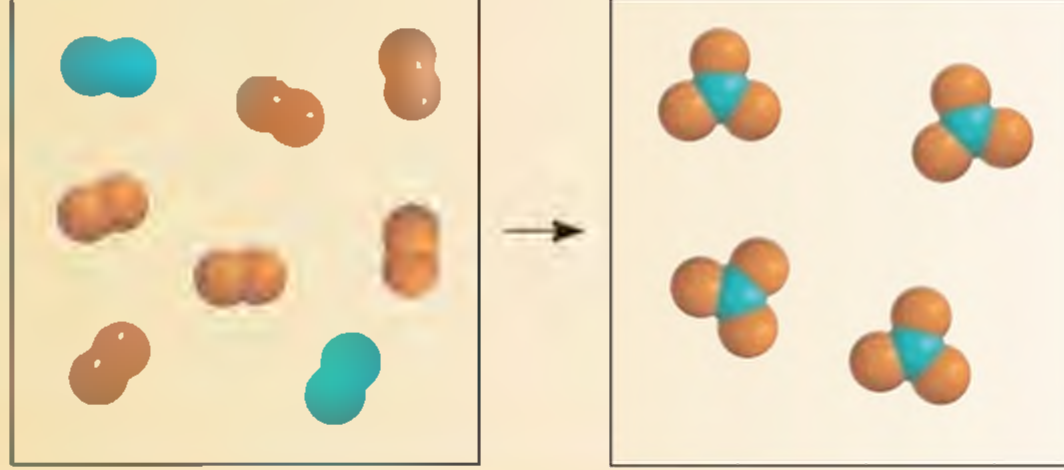
- (a)  $\text{I}_2(k) \longrightarrow 2\text{I}(g)$
- (b)  $2\text{Zn}(k) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{ZnO}(k)$
- (c)  $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g)$



### Kavramların Değerlendirilmesi

Gaz fazında  $A_2$ (mavi) ve  $B_2$  (portakal rengi) tepkimeye girerek  $AB_3$  oluşturduğunu varsayınız.

- (a) Tepkime için denkleştirilmiş eşitlik yazınız.
- (b) Tepkime için  $\Delta S$ 'nin işareti ne olur?



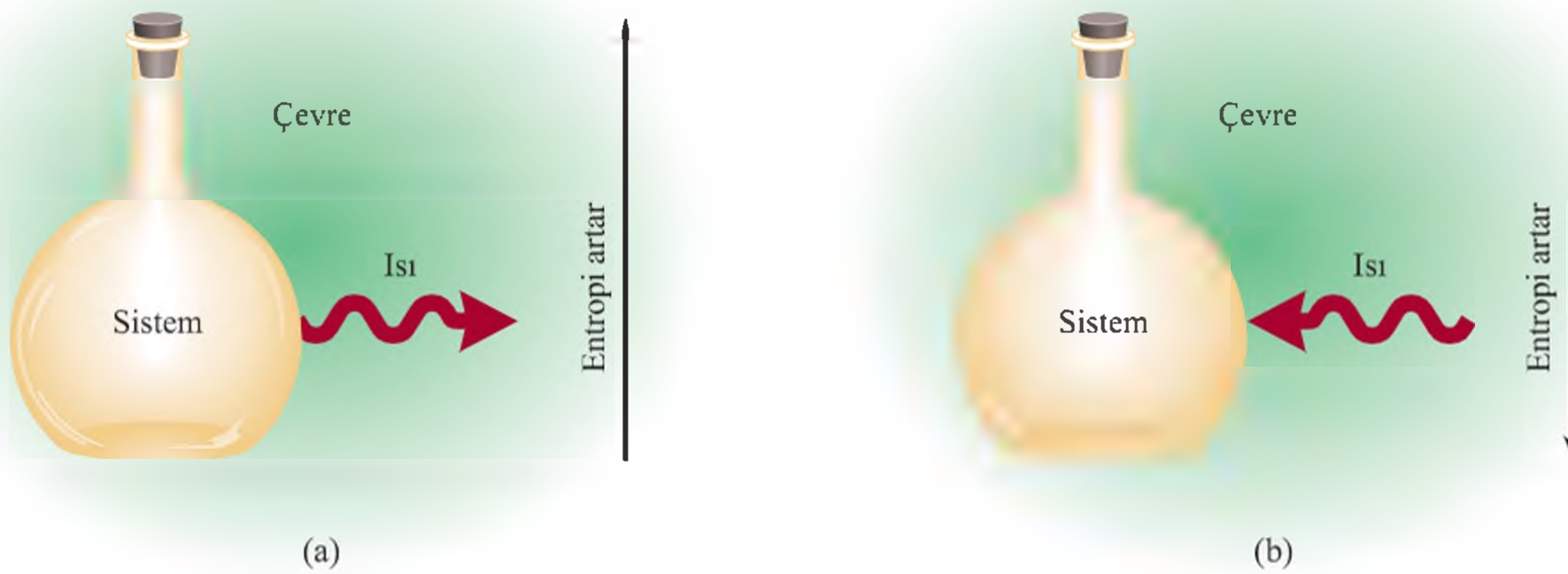
### Çevredeki Entropi Değişimi

Şimdi  $\Delta S_{\text{çev}}$ 'nin nasıl hesaplanacağını görelim. Sistemde ekzotermik bir olay olduğunda, çevreye aktarılan ısı, çevredeki moleküllerin hareketini artırır. Sonuç olarak mikrohallerin sayısında bir artma olur ve çevrenin entropisi yükselir. Aksine, sistemdeki bir endotermik olay çevreden ısı soğurur. Bu durumda, molekül hareketliliklerinin azalmasından dolayı, çevrenin entropisi azalır (Şekil 17.5). Sabit basınçtaki olaylarda ısı değişimi sistemin entalpi değişimine ( $\Delta H_{\text{sis}}$ ) eşittir. Bu nedenle çevrenin entropisindeki değişim,  $\Delta S_{\text{çev}}$ ,  $\Delta H_{\text{sis}}$  ile orantılıdır.

$$\Delta S_{\text{çev}} \propto -\Delta H_{\text{sis}}$$

Eğer, ekzotermik bir olay gerçekleşirse,  $\Delta H_{\text{sis}}$  negatif olacaktır. Bu durumda çevredeki entropi değişimi yani  $\Delta S_{\text{çev}}$  pozitif olacaktır. Diğer yandan, endotermik bir olayda  $\Delta H_{\text{sis}}$  pozitif ve dolayısı ile çevrenin entropisi negatif olacak, yani azalacaktır. Bu nedenle yukarıdaki eşitlikte  $\Delta H_{\text{sis}}$  önüne eksi işareti konulmuştur.

Verilen ısı miktarına bağlı olarak, entropideki değişim sıcaklığa da bağlıdır. Çevrenin sıcaklığı yüksekse, moleküller zaten oldukça enerjilidir. Bu nedenle, sistem-



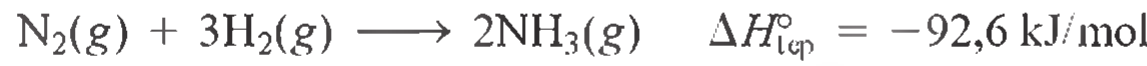
**Şekil 17.5** (a) Ekzotermik bir olay sistemden çevreye ısı aktarır ve çevrenin entropisinde bir yükselmeye neden olur. (b) Endotermik bir olay çevreden ısı soğurur ve çevrenin entropisinde azalmaya neden olur.

deki ekzotermik bir olaydan çevrenin ısı soğurması molekülün hareketlerini göreceli olarak çok az etkileyecek ve sonuçta çevrenin entropisindeki yükselme çok küçük olacaktır. Bunun tersine, çevrenin sıcaklığı düşükse, aynı miktar ısınn çevreye ilavesi, molekül hareketlerinde daha şiddetli yükselmeye sebep olacak ve böylece entropide büyük bir artış olacaktır. Bu şuna benzetilebilir; kalabalık bir lokantada öksüren birisi çok rahatsız etmez, ancak, bir kütüphanede öksüren birisi herkesi rahatsız eder. Buna göre,  $\Delta S_{\text{çev}}$  ile sıcaklık  $T$  (Kelvin) arasındaki ters orantıdan, yani yüksek sıcaklıkta daha küçük  $\Delta S_{\text{çev}}$  ve tam tersi olacağından aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\Delta S_{\text{çev}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \quad (17.8)$$

Termodinamik yasalarından türetilen bu eşitlik, hem sistem ve hem de çevrenin  $T$  sıcaklığında olduğunu varsayar.

Şimdi  $\Delta S_{\text{sis}}$  ve  $\Delta S_{\text{çev}}$  değerlerinin nasıl hesaplanabileceğini amonyak sentezi üzerinde görelim ve  $25^\circ\text{C}$ 'de olayın kendiliğinden olup olmayacağını belirleyelim.



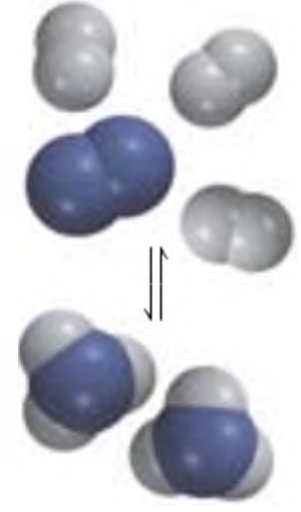
Örnek 17.2(b)'den amonyak eldesi için  $\Delta S_{\text{sis}} = -199 \text{ J/K}$  mol olduğunu biliyoruz.  $\Delta H_{\text{sis}}$  değerini ( $-92,6 \text{ kJ}$ ) Eşitlik (17.8)'de yerine koyarsak,  $\Delta S_{\text{çev}}$  için,

$$\Delta S_{\text{çev}} = \frac{-(-92,6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

değerini buluruz. Evrenin entropisindeki değişime ise,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{evr}} &= \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{çev}} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{evr}}$  değeri pozitif olduğu için tepkimenin  $25^\circ\text{C}$ 'de istemli olduğunu öngörebiliriz. Ancak bir tepkimenin istemli olması, gözlenebilir bir hızda olacağı anlamına gelmez. Örneğin amonyağın sentezi gerçekte oda sıcaklığında oldukça yavaştır. Termodinamik, bir tepkimenin belirli şartlar altında kendiliğinden olup olmayacağını belirtmesine karşın, hızı hakkında bir şey söylemez. Tepkime hızları kimyasal kinetiğin konusudur (Bölüm 13'e bakınız).



$\text{N}_2$  ve  $\text{H}_2$ 'den  $\text{NH}_3$  sentezi.

## Termodinamiğin Üçüncü Yasası ve Mutlak Entropi

Son olarak *termodinamiğin üçüncü yasası*nı, entropi değerlerinin tayını ile bağlantısı bakımından kısaca inceleyelim. Buraya kadar, entropi mikrohallerle açıklandı ve daha büyük sayıda mikrohale sahip bir sistemin, daha büyük entropiye sahip olacağı belirtildi. Şimdi de mutlak sıfır sıcaklıkta ( $0 \text{ K}$ ) kusursuz bir kristal düşünelim. Bu şartlar altında, molekül hareketleri en alt düzeyde olup mikrohallerin sayısı ( $W$ ) birdir, yani atom ve moleküllerin kusursuz bir kristal oluşturmak üzere düzenlenmeleri için sadece bir yol vardır. Buna göre, Eşitlik (17.1)'den şöyle yazılabilir:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0 \end{aligned}$$

*Termodinamiğin üçüncü yasasına göre, mutlak sıfır sıcaklığındaki kusursuz bir kristalin mutlak entropisi sıfırdır.* Sıcaklık arttıkça hareketlerin serbestlik derecesi ve bundan dolayı mikrohallerin sayısı artar. Böylece,  $0 \text{ K}$ 'in üzerindeki bir sıcaklıkta herhangi bir maddenin entropisi sıfırdan daha büyüktür. Ancak, kristal saf değilse ya da



kusursuz değilse entropisi, 0 K'de bile sıfırdan daha büyük olacaktır. Çünkü böyle bir kristalin düzeni mükemmel değildir ve mikrohallerin sayısı birden daha büyüktür.

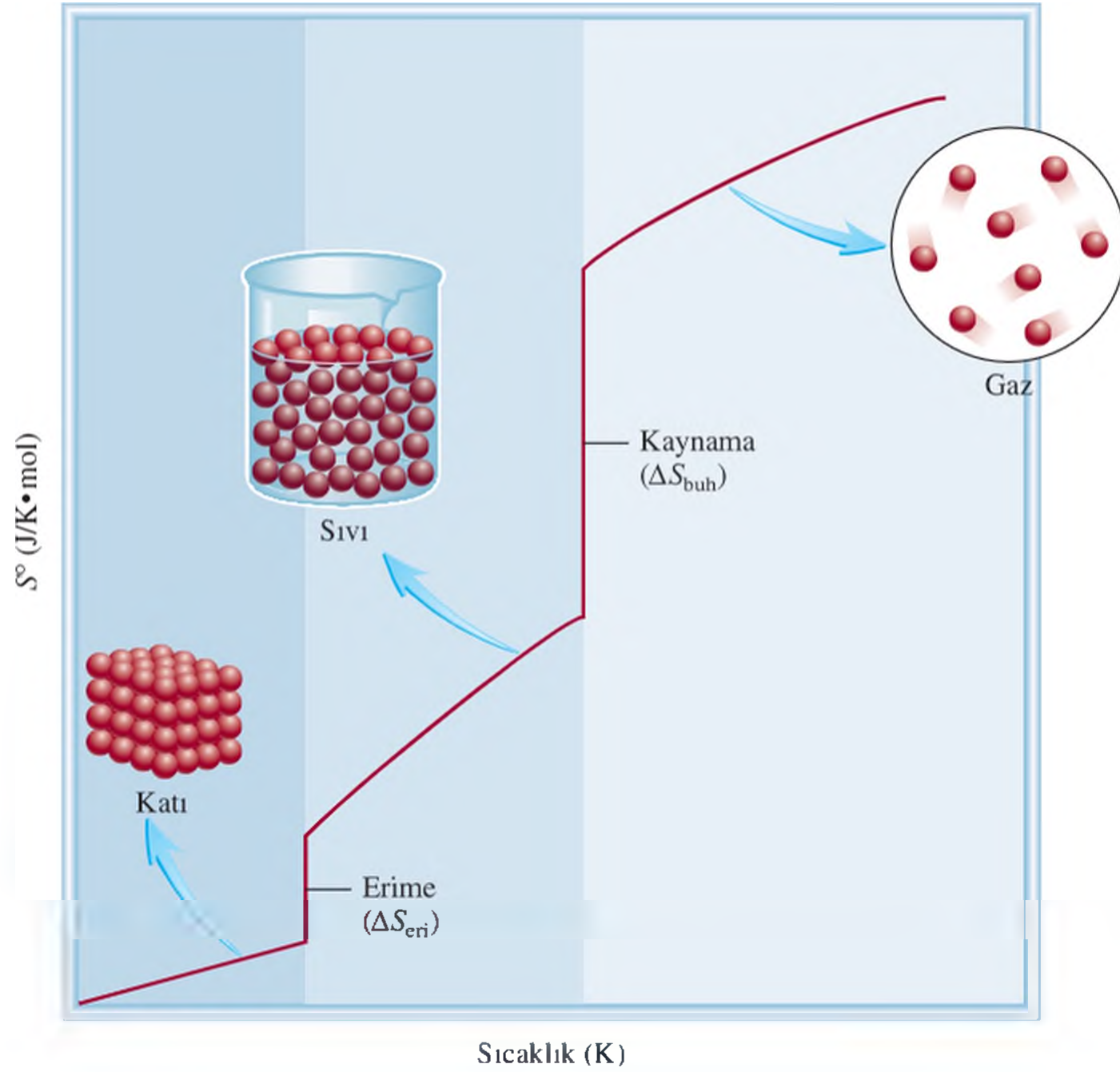
Termodinamiğin üçüncü yasasının önemli bir özelliği, maddelerin *mutlak* entropisini belirleme olanağı vermesidir. Örneğin, saf bir kristal maddenin entropisinin mutlak sıfırda sıfır olduğu bilgisinden hareketle, madde 0 K'den diyelim ki 298 K'e ısıtıldığında, entropisindeki artımayı belirleyebiliriz. Buna göre, entropideki değişim ( $\Delta S$ ) değeri,  $S_i$  sıfır olduğundan  $S_s$ 'ye eşittir.

$$\Delta S = S_s - S_i \\ = S_s$$

Entropi artışı, maddenin sıcaklık değişimi ve ısı kapasitesinden ve ilaveten varsa faz değişimleri ile beraber hesaplanabilir.

Görüldüğü gibi bir maddenin 298 K'deki entropisi,  $\Delta S$  ya da  $S_s$  olarak verilebilir. Bu değer, standart oluşum entalpilerinde olduğu gibi bazı keyfi referanslara göre verilmiş olmayıp, maddenin *gerçek* mutlak entropisidir. Ek 3'te verilen değerler mutlak entropilerdir. Genellikle mutlak entropiler, ölçümler 1 atm'de yapıldığı için standart entropiler olarak da adlandırılırlar. Enerji ve entalpının sıfır değeri tanımlanmadığı için, bir maddenin mutlak enerjisini ya da entalpisini bilemeyiz. Şekil 17.6'da, bir maddenin entropisinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi, hatasız bir kristal olduğu varsayılarak mutlak sıfırdaki entropisi sıfır alınmıştır. Sıcaklık artırıldıkça, molekül hareketleri de artacağından, entropi adım adım yükselmektedir. Erime noktasında sıvı faz oluşurken entropi önemli ölçüde artar. Daha fazla ısıtma ile molekül hareketleri artacağından, sıvının entropisi de artar. Kaynama noktasında, sıvı buhara dönüştürken, beklendiği gibi entropide çok büyük artış olur. Bundan sonraki yüksek sıcaklıklara doğru ısıtma ile gazın entropisi artmaya devam eder.

**Şekil 17.6** Bir maddenin entropisinin, sıcaklık yükselmesine bağlı olarak mutlak sıfırdan itibaren artışı.



## 17.5 Gibbs Serbest Enerjisi

Termodinamiğin ikinci yasasına göre istemli bir tepkime evrenin entropisini artırır ve  $\Delta S_{\text{evr}} > 0$  olur. Bir tepkimede  $\Delta S_{\text{evr}}$ 'nin işaretini belirlemek için hem  $\Delta S_{\text{sis}}$  hem de  $\Delta S_{\text{çev}}$ 'yi hesaplamamız gerekir. Gerçekte, biz genellikle sadece sistemdeki olaylarla ilgileniriz. Bu nedenle, eğer sadece sistemi dikkate alırsak, tepkimenin istemliliğini belirlemede bize yardımcı olacak başka bir termodinamik fonksiyona gereksinimimiz vardır.

Eşitlik (17.4) den, istemli bir olay için.

$$\Delta S_{\text{evr}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{çev}} > 0$$

Olduğunu biliyoruz.  $\Delta S_{\text{çev}}$  yerine  $-\Delta H_{\text{sis}}/T$  koyarsak,

$$\Delta S_{\text{evr}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T} > 0$$

olur. Eşitliğin her iki tarafını  $T$  ile çarparsak aşağıdaki bağıntıyı elde ederiz.

$$T\Delta S_{\text{evr}} = -\Delta H_{\text{sis}} + T\Delta S_{\text{sis}} > 0$$

Böylece, bir tepkimenin istemliliğini anlayabilmek için, çevreyi dikkate almadan, sadece sistemin özelliklerine ( $\Delta H_{\text{sis}}$  ve  $\Delta S_{\text{sis}}$ ) bağlı bir eşitlik elde ederiz. Eğer yukarıdaki denklemin her iki yanını  $-1$  ile çarparsak, eşitsizlik yön değiştirir ve  $>$  yerine  $<$  olur;

$$-T\Delta S_{\text{evr}} = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} < 0$$

Bu eşitliğe göre, bir olay sabit basınç ve sabit sıcaklık ( $T$ ) altında gerçekleşiyorsa ve bu koşullardaki sistemin entalpi ve entropi değişimleri yani  $\Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$  sıfırdan küçükse gerçekleşen olay istemli olmalıdır.

Bu tepkimenin istemliliğini doğrudan ifade etmek için, **Gibbs<sup>1</sup> serbest enerjisi** ( $G$ ), ya da kısaca **serbest enerji** olarak bilinen yeni bir termodinamik fonksiyon tanımlanmıştır:

$$G = H - TS \quad (17.9)$$

Eşitlik (17.9)'daki bütün terimler sadece sistemle ilgilidir ve  $T$  sistemin sıcaklığıdır. Gördüğümüz gibi  $G$  enerji birimindedir ( $H$  ve  $TS$  nin ikisi de enerji birimindedir).  $H$  ve  $S$  gibi  $G$  de bir hal fonksiyonudur.

Sabit sıcaklık ve basınçta yürüten bir olay için sistemin serbest enerji değişimi aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17.10)$$

Serbest enerji *iş yapmaya hazır enerjidir*. Buna göre bir tepkime, kullanılabilir bir enerji açığa çıkararak yürütürse (yani  $\Delta G$  negatifse), bu tepkime istemlidir ve bunun anlaşılması için evrendeki değişimin bilinmesine gerek yoktur.

Evrenin entropi değişimi ifadesini ( $-T\Delta S_{\text{evr}}$ ) sistemin serbest enerji değişimine

Eşitsizliğin iki tarafı  $-1$  ile çarpıldığında işaret değişiminin nedeni,  $1 > 0$  ve  $-1 < 0$  olmasıdır.



Gibbs'in anısına 2005 basımı bir pul.

"serbest enerji" terimindeki "serbest" kelimesi "ücretsiz" anlamında değildir.

<sup>1</sup>Josiah Willard Gibbs (1839-1903) Amerikan fizikçisi. Termodinamiğin kurucularından birisidir. Alçak gönüllü özel bir kişiliği olan Gibbs meslek hayatının hemen hemen tamamını Yale Üniversitesinde geçirmiştir. Çalışmalarını fazla bilinmeyen dergilerde yayımlanmış olduğundan, örneğin James Maxwell gibi ünlü olmamıştır. Bugün bile, fizik ve kimyacılar dışında çok bilinen birisi değildir.



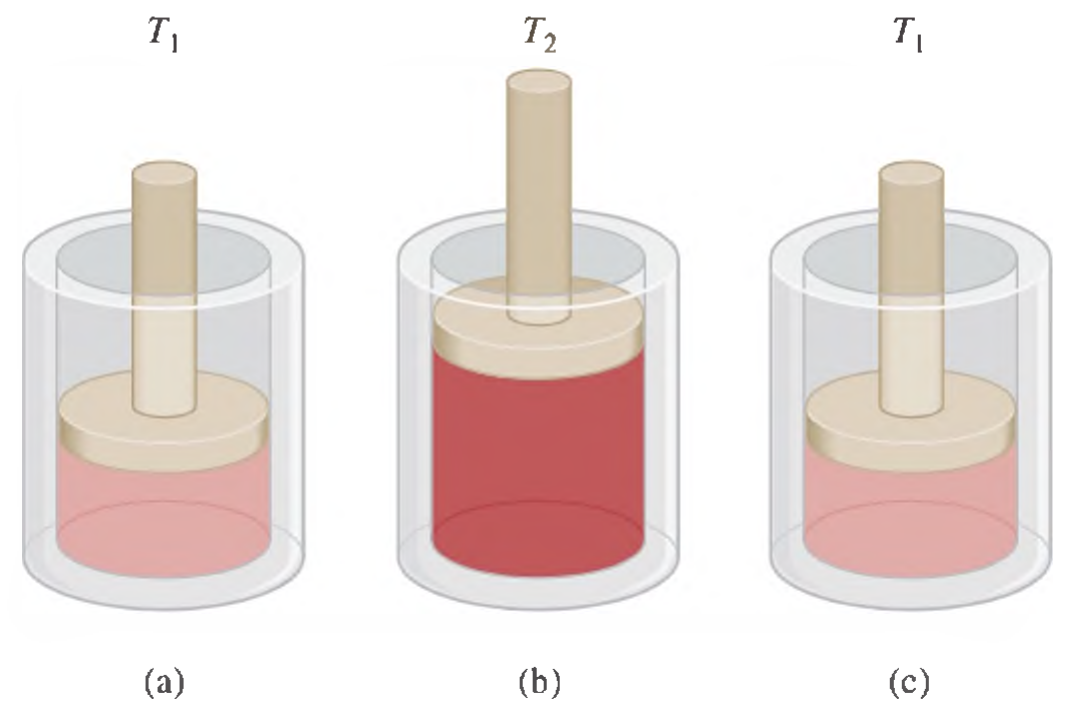
## Isı Makinesinin Verimi

**M**otor enerjiyi işe çeviren bir makinedir. Bir ısı makinesi, ısı enerjisini işe çevirir. Isı makinelerinin, otomobil motorlarından elektrik üreten dev buhar türbinlerine kadar birçok teknolojik alanda, büyük önemi vardır. Isı makinesinin türü ve boyutu ne olursa olsun verimliliği, yani verilen herhangi bir miktar ısıyı ne kadarını işe dönüştürebileceği çok önemlidir. Bu soruya yanıt bulmamıza termodinamiğin ikinci yasası yardımcı olur.

Şekilde bir ısı makinesinin basit bir şekli görülmektedir. Bir silindire  $T_1$  başlangıç sıcaklığında ağırlıksız bir piston yerleştirilmiştir. Daha sonra silindir bir  $T_2$  sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Silindirdeki gaz genişleyerek pistonu iter. Son olarak silindir tekrar  $T_1$  sıcaklığına kadar soğutulur ve sistem başlangıç haline döndürülür. Bu döngü tekrarlanarak, pistonun yukarı-aşağı hareketleri ile mekanik iş üretilir.

Isı makinesinin özelliği, iş yaptığı zaman bir miktar ısıyı çevreye vermek zorunda olmasıdır. Yukarıya çıkmış olan piston soğutulur  $T_1$  sıcaklığına döndürülmediği takdirde iş yapmayı sürdürmesi olanaksızdır. Soğutma işlemi ile ısı enerjisinin bir kısmı dışarıya verileceğinden, işe dönen kısım ve buna bağlı olarak makinenin verimi sınırlı olacaktır.

Sayfa 793'deki şekil bir ısı makinesinde ısı transfer işlemini göstermektedir. Başlangıçta, belirli bir miktar ısı sıcak depodan ( $T_2$  sıcaklığında) makineye akmaktadır. Makine çalışırken



Basit bir ısı makinesi. (a) Makine başlangıçta  $T_1$  sıcaklığındadır. (b)  $T_2$  sıcaklığına ısıtıldığında gaz genişleyerek pistonu yukarıya iter. (c)  $T_1$  sıcaklığına soğutulduğunda piston başlangıçtaki haline döner.

( $\Delta G$ ) eşitleyip, sistemdeki değişimlere odaklanabiliriz. Sabit sıcaklık ve basınçta istemlilik ve denge koşullarını  $\Delta G$  terimi yardımıyla aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

- $\Delta G < 0$  ise tepkime ileri yönde istemlidir.
- $\Delta G > 0$  ise tepkime ileri yönde istemsiz, ters yönde istemlidir.
- $\Delta G = 0$  ise sistem dengededir ve net değişim olmaz.

### Çizelge 17.2

Standart Haller için Kabuller

Maddenin Hali	Standart Hal
Gaz	1 atm basınç
Sıvı	Saf sıvı
Katı	Saf katı
Elementler*	$\Delta G_{ol}^\circ = 0$
Çözelti	1 molar derişim

\*25°C ve 1 atm'de en kararlı allotropik yapı.

### Standart Serbest Enerji Değişimi

Standart koşullarda, standart haldeki tepken ve ürünlerin yer aldığı tepkimedeki serbest enerji değişimine, standart tepkime serbest enerjisi ( $\Delta G_{tep}^\circ$ ) denir. Kimyacılar tarafından tanımlanan, saf maddelerin ve çözeltilerin standart halleri Çizelge 17.2'de özetlenmiştir. Aşağıdaki eşitliği dikkate alarak ( $\Delta G_{tep}^\circ$ ) değerinin nasıl hesaplandığını görelim.



Bu tepkime için standart serbest enerji değişimi aşağıdaki şekilde verilir.

$$\Delta G_{tep}^\circ = [c\Delta G_{ol}^\circ(C) + d\Delta G_{ol}^\circ(D)] - [a\Delta G_{ol}^\circ(A) + b\Delta G_{ol}^\circ(B)] \quad (17.11)$$



Isı makinesinin çalışması sırasındaki ısı transferi.

aldığı ısınn bir kısmını çevreye ya da ısıyı alan depoya ( $T_1$ ) vermektedir. Isı makinesinin verimi aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\text{verim} = \frac{\text{yararlı iş çıkışı}}{\text{enerji girişi}} \times \%100$$

İkinci yasa uyarınca gerekli analiz yapıldığında makinenin veriminin aşağıdaki şekilde de verilebileceği görülür.

$$\begin{aligned} \text{verim} &= \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \times \%100 \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times \%100 \end{aligned}$$

Böylece bir ısı makinesinin verimi, sıcak ve soğuk depoların sıcaklıkları arasındaki farkın yüksek sıcaklıktaki deponun sıcaklığına (her ikisi de Kelvin olarak) bölünmesiyle bulunabilmektedir. Uygulamada,  $(T_2 - T_1)$  farkını olabildiğince büyük yapmaya çalışmamıza karşın,  $T_1$ 'nin sıfır ve  $T_2$ 'nin sonsuz olma olasılığı olmadığından makinenin verimi hiçbir zaman %100 olamaz.

Bir güç santralinde yaklaşık sıcaklığı  $560^\circ\text{C}$  (833K) dolayında aşırı ısıtılmış buhar kullanılarak elektrik üretilir. Buharın bırakıldığı ortam sıcaklığı  $38^\circ\text{C}$  (311K) dolayındadır. Buna göre verim.

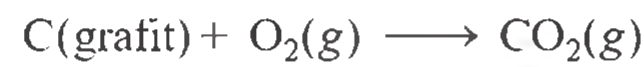
$$\begin{aligned} \text{verim} &= \frac{833 \text{ K} - 311 \text{ K}}{833 \text{ K}} \times \%100 \\ &= \%63 \end{aligned}$$

olarak hesaplanır. Uygulamada, sürtünmeler ve sistemdeki yapısal özelliklere bağlı ısı kayıpları nedeniyle, buhar türbinlerinin maksimum verimliliği % 40 dolayındadır. Buna göre, güç santralinde kullanılan her bir ton kömürün 0,40 tonu elektrik enerjisine dönüştürülürken geriye kalanı çevreyi ısıtmak için kullanılmaktadır!

Ya da genel olarak şu şekilde yazılır.

$$\Delta G_{\text{ep}}^\circ = \sum n \Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{ürünler}) - \sum m \Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{tepkenler}) \quad (17.12)$$

Burada  $m$  ve  $n$  stokiyometrik katsayılarıdır.  $\Delta G_{\text{ol}}^\circ$  bileşiğin *standart oluşum serbest enerjisi*, yani, 1 mol bileşiğin standart haldeki elementlerinden standart koşullarda oluşma tepkimesine ait serbest enerji değişimidir. Örneğin grafitin yanması için:



Standart serbest enerji değişimi [Eşitlik (17.12)'den] aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\Delta G_{\text{ep}}^\circ = \Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{CO}_2) - [\Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{C, grafit}) + \Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{O}_2)]$$

Tıpkı standart oluşum entalpisinin tanımında olduğu gibi (s.254), 1 atm ve  $25^\circ\text{C}$ 'de herhangi bir elementin en kararlı allotropunun, standart oluşum serbest enerjisi sıfır olarak kabul edilir. Buna göre:

$$\Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{C, grafit}) = 0 \quad \text{ve} \quad \Delta G_{\text{ol}}^\circ(\text{O}_2) = 0$$



Bu durumda tepkimenin standart serbest enerji değişimi,  $\text{CO}_2$ 'in standart oluşum serbest enerjisine eşit olur:

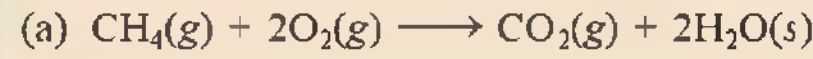
$$\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} = \Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{CO}_2)$$

Birçok bileşiğin  $\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$  değerleri Ek 3'te verilmiştir.

Standart serbest enerji değişimleri Örnek 17.4'de verildiği şekilde hesaplanır.

### Örnek 17.4

Aşağıdaki tepkimelerin  $25^{\circ}\text{C}$ 'deki standart serbest enerji değişimlerini hesaplayınız.



**İzlenecek Yol** Bir tepkimenin standart serbest entalpi değişimini hesaplamak için, tepkenler ve ürünlerin Ek 3'te verilen standart oluşum serbest enerjilerinden yararlanınız, bunun için Eşitlik (17.12)'yi kullanınız.  $\Delta G_{\text{tep}}^{\circ}$  değeri kJ/mol birimindedir.  $\text{O}_2$  en kararlı allotrop olduğundan,  $25^{\circ}\text{C}$  ve 1 atm'de  $\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$  değeri sıfırdır.

**Çözüm** (a) Eşitlik (17.12)'ye göre,

$$\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} = [\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{CH}_4) + 2\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{O}_2)]$$

Ek 3'ten bunlara ait değerleri yerine koyarsak,

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{tep}}^{\circ} &= [(-394,4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237,2 \text{ kJ/mol})] - [(-50,8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})] \\ &= -818,0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

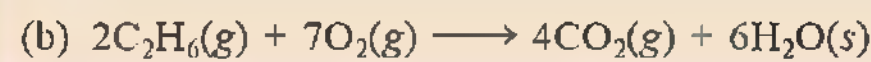
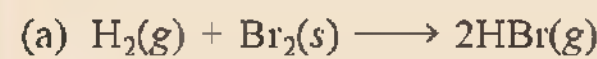
(b) Eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır,

$$\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} = [2\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{Mg}) + \Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{O}_2)] - [2\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{MgO})]$$

Ek 3'teki veriler kullanılarak,

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{tep}}^{\circ} &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-569,6 \text{ kJ/mol})] \\ &= 1139 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

**Alıştırma** Aşağıdaki tepkimeler için  $25^{\circ}\text{C}$ 'deki, standart serbest enerji değişimlerini hesaplayınız.



Benzer problemler: 17.17 ve 17.18.

### Eşitlik (17.10)'un Uygulamaları

Eşitlik (17.10)'a göre,  $\Delta G$ 'nin işaretini belirleyebilmemiz için  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ 'yi bilmemiz gerekmektedir. İstemli bir tepkimenin *yönü* sıcaklığa da bağlı olmasına karşın, negatif bir  $\Delta H$  (ekzotermik bir tepkime) ve pozitif bir  $\Delta S$  (sistemin mikrohallerinde bir artışla sonuçlanan tepkime)  $\Delta G$ 'yi negatif yapar. Bu bağıntının dört olası sonucu şöyledir:

- Hem  $\Delta H$  hem de  $\Delta S$  pozitif ise,  $\Delta G$  değerinin negatif (tepkimenin istemli) olması sadece  $T\Delta S$  değeri  $\Delta H$ 'dan büyük olduğunda gerçekleşir. Bu durum ancak yüksek  $T$  değerlerinde olanaklıdır.
- $\Delta H$  pozitif ve  $\Delta S$  negatif ise,  $\Delta G$  sıcaklığa bağlı olmaksızın daima pozitiftir.

**Çizelge 17.3**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  Bağıntısı Uyarınca  $\Delta G$ 'nin İşaretini Belirleyen Etkenler

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Örnek
+	+	Tepkime yüksek sıcaklıklarda istemlidir. Düşük sıcaklıklarda tersi istemlidir.	$2\text{HgO}(k) \longrightarrow 2\text{Hg}(s) + \text{O}_2(g)$
+	-	$\Delta G$ daima pozitiftir. Bütün sıcaklıklarda tepkimenin tersi istemlidir.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
-	+	$\Delta G$ daima negatiftir. Bütün sıcaklıklarda tepkime istemlidir.	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{suda}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(s) + \text{O}_2(g)$
-	-	Tepkime düşük sıcaklıklarda istemlidir. Yüksek sıcaklıklarda tersi istemlidir.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(k)$

- $\Delta H$  negatif ve  $\Delta S$  pozitif ise,  $\Delta G$  sıcaklığa bağlı olmaksızın daima negatiftir.
- Hem  $\Delta H$  negatif hem de  $\Delta S$  negatif ise,  $\Delta G$  sadece  $T\Delta S$  terimi  $\Delta H$ 'dan daha küçük olduğu zaman negatif olabilir.

Bu durum ancak  $T$ 'nin küçük değerleri için olasıdır. Sıcaklık ilk ve son koşullarda  $\Delta G$ 'nin negatif olması üzerinde etkili olmaktadır. Yukarıda açıklanan olasılıklar Çizelge 17.3'te özetlenmiştir.

### Kavramların Değerlendirilmesi

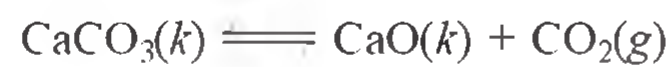
- Endotermik bir tepkime hangi koşullarda istemli olarak yürür?
- Birçok tepkimede tepkenler ve ürünler aynı çözelti içinde olmasına karşın. 298 K'de tepkimenin istemliliğini belirleme konusunda  $\Delta H$ 'ın iyi bir ipucu vermesini nasıl açıklarsınız?

Bir tepkimenin istemliliğini öngörmek için serbest enerji değişimini kullanmadan önce  $\Delta G$  ve  $\Delta G^\circ$  arasındaki farkın ortaya konulması gerekir. Bütün tepkenlerin standart halde (yani. hepsinin derişimini 1M) olduğu bir çözelti tepkimesi düşünelim. Tepkime başlar başlamaz derişimler 1M'dan farklı olacak, tepkenler ve ürünler standart koşullardan uzaklaşacaktır. Bunun için standart olmayan koşullarda, tepkimenin yönünü öngörmek için  $\Delta G^\circ$  dan ziyade  $\Delta G$ 'yi kullanmamız gerekir. Diğer taraftan  $\Delta G^\circ$ 'ın işareti, tepkimenin dengeye ulaştığı koşullarda istemliliğin, tepkenler mı yoksa ürünler yönünde mi olduğunu tahmin etmemizi sağlar. Buna göre, negatif  $\Delta G^\circ$  tepkimenin ürünler yönünde,  $\Delta G^\circ$ 'ın pozitif değeri ise dengenin ürünlerden çok tepkenler yönünde istemli olduğunu gösterir.

Aşağıda, Eşitlik (17.10)'un iki ayrı uygulaması yer almaktadır.

### Sıcaklık ve Kimyasal Tepkimeler

Sönmemiş kireç olarak da adlandırılan kalsiyum oksit (CaO) çelik yapımında, kalsiyum metalinin üretiminde, kağıt endüstrisinde, su arıtımında ve kirlilik kontrolünde kullanılan çok kıymetli bir inorganik maddedir. CaO bir kireç ocağında kireç taşının ( $\text{CaCO}_3$ ) yüksek sıcaklıklarda bozunmasıyla elde edilir:



Tepkime tersinirdir ve CaO,  $\text{CO}_2$  ile birleşerek tekrar  $\text{CaCO}_3$  oluşturabilir.  $\text{CaCO}_3$  ve CaO ile dengede olan  $\text{CO}_2$ 'in denge basıncı sıcaklıkla artar. Sönmemiş kirecin endüst-

Kesim 17.6'da  $\Delta G^\circ$  ile denge sabiti  $K$  arasındaki bağıntıyı göreceğiz.



Bir kireç ocağında, kireç taşından ( $\text{CaCO}_3$ ) sönmemiş kirecin ( $\text{CaO}$ ) üretilmesi.



riyel ölçekte hazırlanmasında sistem asla dengede bırakılmaz, dengeyi kalsiyum oksit oluşumunu artıran yönde, yani soldan sağa doğru kaydırmak için ocaktan sürekli CO<sub>2</sub> çekilir.

Bir kimyacı için uygulamada önemli olan, ürünler lehinde CaCO<sub>3</sub>'ün hangi sıcaklıkta önemli ölçüde bozunacağıdır. Bu sıcaklık için gerçekçi bir tahmin aşağıdaki şekilde yapılabilir. Önce, Ek 3'de verilen değerler yardımıyla, tepkimenin 25°C'deki  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri bulunur.  $\Delta H^\circ$  değerini hesaplamak için Eşitlik (6.18)'ten yararlanılır.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_{\text{ol}}^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_{\text{ol}}^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{\text{ol}}^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(-635,6 \text{ kJ/mol}) + (-393,5 \text{ kJ/mol})] - (-1206,9 \text{ kJ/mol}) \\ &= 177,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Eşitlik (17.6) yardımıyla  $\Delta S^\circ$  değerini bulalım:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - S^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= [(39,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92,9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Eşitlik (17.10)'dan,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 177,8 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= 130,0 \text{ kJ/mol bulunur.}\end{aligned}$$

$\Delta G^\circ$  büyük pozitif bir değere sahip olması nedeniyle tepkimenin 25°C de (298K'de) ürünler yönünde istenli olmadığı sonucuna varırız. Hatta oda sıcaklığında CO<sub>2</sub> basıncı çok düşük olduğundan ölçülmesi olanaksızdır.  $\Delta G^\circ$  değerini negatif yapmak için önce  $\Delta G^\circ$  ın sıfır olduğu sıcaklığı bulmamız gerekir. Bu değer,

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

veya

$$\begin{aligned}T &= \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \\ &= \frac{(177,8 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \\ &= 1108 \text{ K veya } 835^\circ\text{C olarak bulunur.}\end{aligned}$$

Sıcaklığın 835°C'den yüksek olduğu koşullarda  $\Delta G^\circ$  negatif olur ve tepkime CaO ve CO<sub>2</sub> oluşturma yönünde istemlidir. Örneğin, 840°C ya da 1113 K'de,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 177,8 \text{ kJ/mol} - (1113 \text{ K})(160,5 \text{ J/K} \cdot \text{mol})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}\right) \\ &= -0,8 \text{ kJ/mol elde edilir.}\end{aligned}$$

Böyle bir hesaplamada iki önemli noktaya dikkat çekilmelidir. İlk, çok yüksek bir sıcaklıktaki değişimleri hesaplamak için 25°C'deki  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerlerini kullandık.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  ın her ikisi de sıcaklıkla değiştiği için bu yaklaşım bize  $\Delta G^\circ$  ın tam doğru değerini vermeyecektir. Ancak kaba öngörüler için bu yaklaşım yeterlidir. İkincisi ise, 835°C'de CaCO<sub>3</sub>'ün aniden bozunmaya başlayacağı ve bu sıcaklığın altında hiçbir şey olmayacağı yanlışlığına düşmemeliyiz. 835°C'nin altındaki bir

sıcaklıkta  $\Delta G^\circ$  nin pozitif olması.  $\text{CO}_2$ 'in hiç üretilmediği anlamına gelmez, sadece gaz basıncının 1 atm'den küçük olduğunu ifade eder (standart hal değeri; Çizelge 17.2 ye bakınız). Şekil 17.7'de gösterildiği gibi,  $\text{CO}_2$  basıncı başlangıçta sıcaklığa bağlı olarak yavaş artmakta,  $700^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ölçülebilir değerlere ulaşmaktadır.  $835^\circ\text{C}$ 'nin önemi, bu sıcaklıkta  $\text{CO}_2$  basıncının 1 atm'e ulaşmasıdır.  $835^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ise denge basıncı 1 atm'den daha büyüktür.

### Faz Dönüşümleri

Faz dönüşümünün meydana geldiği sıcaklıkta (yani, erime ya da kaynama noktasında) sistem dengededir ve  $\Delta G = 0$ 'dır. Bu durumda Eşitlik (17.10),

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ 0 &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

ya da

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Öncelikle buz-su dengesini ele alalım. Buz  $\rightarrow$  su dönüşümü için  $\Delta H$  buzun molar erime ısısı (Çizelge 11.8),  $T$  ise erime noktasıdır. Buna göre entropi değişimi,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{buz} \rightarrow \text{su}} &= \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} \\ &= 22,0 \text{ J/K} \cdot\end{aligned}$$

olur. Buna göre,  $0^\circ\text{C}$ 'de 1 mol buz eridiği zaman entropi artışı  $22,0 \text{ J/K}$  mol'dür. Entropideki artış, katıdan sıvıya geçişte mikrohallerdeki artıştan ileri gelir. Bunun tersini düşünersek yani, su  $\rightarrow$  buz dönüşümü için entropideki azalma,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{su} \rightarrow \text{buz}} &= \frac{-6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}} \\ &= -22,0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

olarak verilir. Laboratuvar çalışmalarında normal olarak tek yönlü değişimler gerçekleştirilir. Yani, buz suya ya da su buza dönüştürülür. Sıcaklık  $0^\circ\text{C}$ 'de sabit kaldığı sürece, entropi değişimini  $\Delta S = \Delta H/T$  eşitliğini kullanarak hesaplayabiliriz. Aynı işlem su  $\rightarrow$  buhar dönüşümüne de uygulanabilir. Bu durumda  $\Delta H$  molar buharlaşma ısısı,  $T$  ise suyun kaynama noktasıdır. Örnek 17.5'te benzenin faz dönüşümleri incelenmiştir.

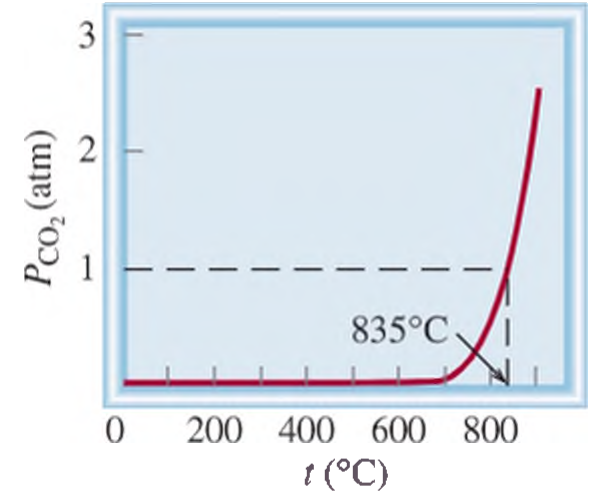
### Örnek 17.5

Benzenin molar erime ve buharlaşma ısıları sırasıyla  $10,9 \text{ kJ/mol}$  ve  $31,0 \text{ kJ/mol}$ 'dür. Benzenin katı  $\rightarrow$  sıvı ve sıvı  $\rightarrow$  buhar dönüşümleri için entropi değişimlerini hesaplayınız. 1 atm basınç altında benzen  $5,5^\circ\text{C}$ 'de erir ve  $80,1^\circ\text{C}$ 'de kaynar.

**İzlenecek Yol** Erime noktasında sıvı ve katı benzen dengededir, yani  $\Delta G = 0$ 'dır. Eşitlik (17.10) dan,  $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$  ya da  $\Delta S = \Delta H/T$  yazılabilir. “Katı benzen  $\rightarrow$  sıvı benzen” dönüşümünün entropi değişimini hesaplamak için,  $\Delta S_{\text{eri}} = \Delta H_{\text{er}}/T_0$  yazılır. Endotermik bir olay olduğu için  $\Delta H_{\text{er}}$  pozitifdir, o halde katıdan sıvıya dönüşümde  $\Delta S_{\text{eri}}$  beklendiği gibi pozitifdir. Aynı işlem “sıvı benzen  $\rightarrow$  buhar benzen” dönüşümüne de uygulanabilir. Sıcaklık birimi ne olmalıdır?

(Devamı)

Bu tepkimenin denge sabiti  $K_p = P_{\text{CO}_2}$  dir.



**Şekil 17.7**  $\text{CaCO}_3$ 'ün bozunmasıyla oluşan  $\text{CO}_2$ 'in denge basıncının sıcaklıkla değişimi. Bu eğrinin elde edilmesinde  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  in sıcaklığa bağlı olmadığı varsayılmıştır.

Buzun erimesi endotermik bir olaydır ( $\Delta H$  pozitifdir) ve suyun donması ekzotermiktir ( $\Delta H$  negatifdir).



$5,5^\circ\text{C}$ 'de sıvı ve katı benzen dengededir.



**Çözüm** 5.5 °C'de 1 mol benzenin erimesi sırasındaki entropi değişimi,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{eri}} &= \frac{\Delta H_{\text{eri}}}{T_b} \\ &= \frac{(10,9 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(5,5 + 273) \text{ K}} \\ &= 39,1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Benzer şekilde, 1 mol benzenin 80,1°C'de kaynaması sırasındaki entropi değişimi,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{bulh}} &= \frac{\Delta H_{\text{bulh}}}{T_k} \\ &= \frac{(31,0 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(80,1 + 273) \text{ K}} \\ &= 87,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

**Kontrol** Buharlaştırma olayında erimeye göre daha çok mikrohale oluştuğundan,  $\Delta S_{\text{bulh}} > \Delta S_{\text{eri}}$  olmuştur.

**Alıştırma** Argonun molar erime ve buharlaşma ısıları sırasıyla 1,3 kJ/mol ve 6,3 kJ/mol, erime ve kaynama noktaları ise -190°C ve -186°C'dir. Erime ve buharlaşma sırasındaki entropi değişimlerini hesaplayınız.

Benzer problem: 17.64.

### Kavramların Değerlendirilmesi

İyodun ( $I_2$ ) 45°C'de kapalı bir kap içinde süblimleştiğini göz önüne alınız. Süblimleşme entalpisi 62,4 kJ/mol ise, süblimleşme sırasındaki  $\Delta S$  ne olur?



## 17.6 Serbest Enerji ve Kimyasal Denge

Daha önce bahsedildiği gibi, kimyasal tepkime sırasında bütün tepkenler ve ürünler kendi standart hallerinde olmayacaktır. Bu durumda  $\Delta G$  ve  $\Delta G^\circ$  arasında termodinamik yoldan türetilen aşağıdaki bağıntı kullanılır:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (17.13)$$

Burada  $R$  gaz sabiti (8,314 J/K·mol),  $T$  tepkimenin mutlak sıcaklığı ve  $Q$  tepkime oranıdır (s.641'e bakınız).  $\Delta G$ 'nin şu iki niceliğe bağlı olduğunu görmekteyiz:  $\Delta G^\circ$  ve  $RT \ln Q$ . Bir tepkimenin  $T$  sıcaklığındaki  $\Delta G^\circ$  değeri sabittir, ancak  $Q$  değeri tepkime

$\Delta G$  ve  $\Delta G^\circ$  ın birimleri kJ/mol'dür ve  $R$ 'deki mol<sup>-1</sup>'i götürür.

karışımının bileşimine bağlı olduğundan  $RT \ln Q$  sabit değildir. Şimdi aşağıdaki iki özel hali ele alalım:

**1. Hal:**  $\Delta G^\circ$  büyük bir negatif değere sahipse,  $\Delta G$  de negatif olur. Bu durumda, net tepkime önemli bir miktar ürün oluşturmaya dek soldan sağa ilerler, fakat bu durum belirli bir süre devam eder. Çünkü tepkime ilerledikçe  $RT \ln Q$  terimi,  $\Delta G^\circ$  terimini karşılamaya yetecek kadar pozitif olacaktır.

**2. Hal:**  $\Delta G^\circ$  büyük bir pozitif değere sahipse,  $\Delta G$  de pozitif olur. Bu durumda net tepkime, önemli bir miktar tepken oluşuncaya kadar sağdan sola ilerler. Bu kez tepkime sola kaydıkça  $RT \ln Q$  terimi,  $\Delta G^\circ$  terimini karşılamaya yetecek kadar negatif olacaktır.

Dengede, tanım olarak  $\Delta G = 0$  dır ve  $Q = K$  olur. Burada  $K$  denge sabitidir. Böylece,

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

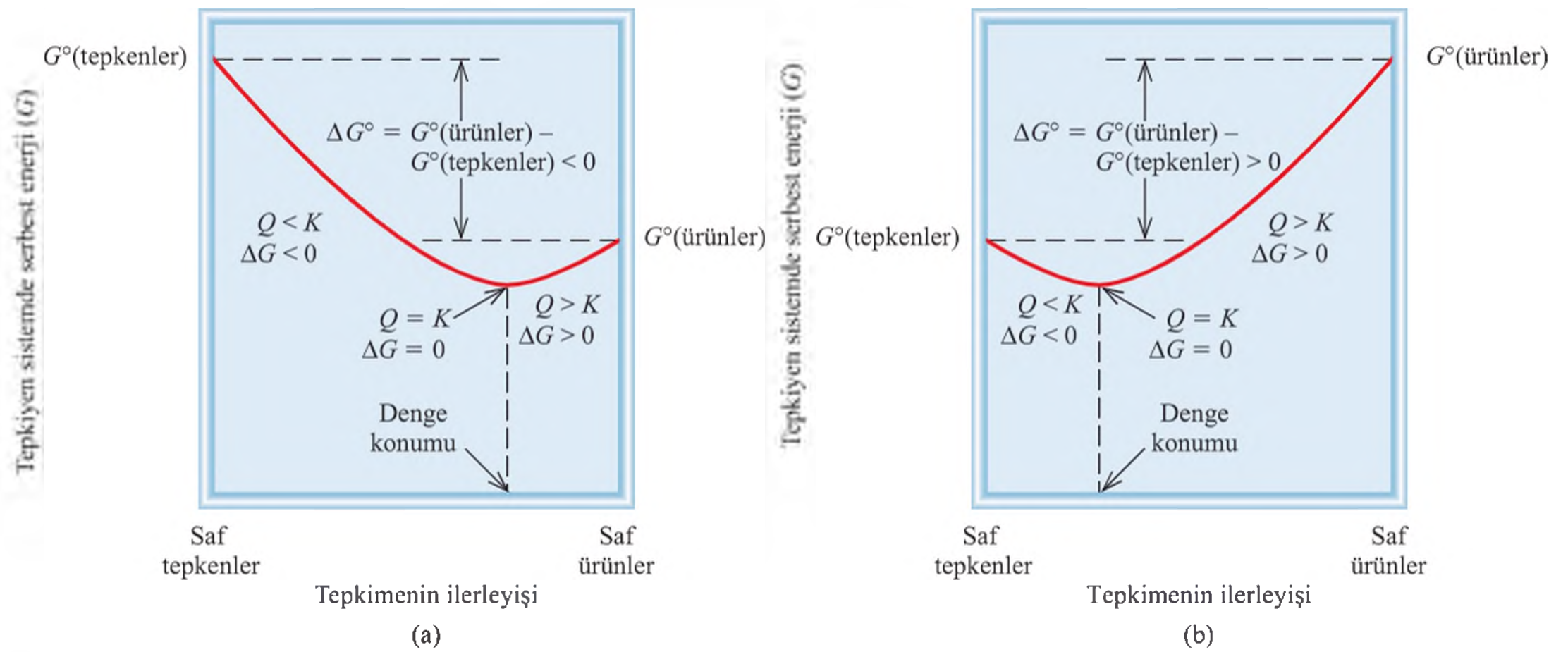
ya da

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (17.14)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntıda, gaz tepkimeleri için  $K_p$  ve çözeltilde yürüten tepkimeler için  $K_c$  kullanılır. Görüldüğü gibi  $K$  ne kadar büyükse  $\Delta G^\circ$  da o kadar negatif olacaktır. Kimyacılar için Eşitlik (17.14), bir tepkimenin standart serbest enerji değişimini bildiğinde denge sabitini, denge sabiti bilindiğinde ise standart serbest enerji değişiminin hesaplanmasını sağladığı için termodinamikteki en önemli eşitliklerden birisidir.

Unutulmamalıdır ki, Eşitlik (17.14), denge sabitinin *gerçek* serbest enerji değişimine ( $\Delta G$ ) değil, *standart* serbest enerji değişimine ( $\Delta G^\circ$ ) bağlı olduğunu gösterir. Sistemin gerçek serbest enerji değişimi tepkime ilerledikçe değişir ve dengede sıfır olur. Diğer taraftan  $\Delta G^\circ$  verilen bir sıcaklıkta, belirli bir tepkime için sabittir. Şekil 17.8'de,  $\Delta G^\circ < 0$  ve  $\Delta G^\circ > 0$  olan iki farklı tür tepkime için tepkimenin ilerlemesine bağlı olarak serbest enerji değişiminin nasıl değiştiği gösterilmiştir. Görüldüğü gibi,  $\Delta G^\circ < 0$  ise dengedeki ürünler tepkenlerden daha fazladır. Bunun tersi durumda yani

Er veya geç, tersinir bir tepkime sonunda dengeye ulaşacaktır.



**Şekil 17.8** (a)  $\Delta G^\circ < 0$ . Dengede tepkenlerin önemli bir miktarı ürünlere dönüşmüştür. (b)  $\Delta G^\circ > 0$ . Dengede tepkenler ürünlere oranla daha çoktur. Her iki halde de, eğer  $Q < K$  ise dengeye doğru ilerleyen net tepkime soldan sağa (tepkenlerden ürünlere) ve  $Q > K$  ise sağdan soladır (ürünlerden tepkenlere). Dengede,  $Q = K$ .

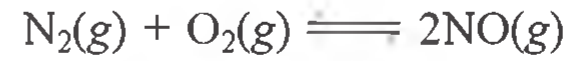


**Çizelge 17.4**  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  Eşitliğinden,  $\Delta G^\circ$  ve  $K$  Arasındaki İlişki

$K$	$\ln K$	$\Delta G^\circ$	Yorum
$> 1$	Pozitif	Negatif	Dengede ürünler tepkenlerden daha fazladır.
$= 1$	0	0	Dengede ürünler ve tepkenler eşit düzeydedir.
$< 1$	Negatif	Pozitif	Dengede tepkenler ürünlerden daha fazladır.

$\Delta G^\circ > 0$  ise, dengede ürünlerden daha çok tepkenler olacaktır. Eşitlik (17.14) yardımıyla öngörülen  $\Delta G^\circ$  ile  $K$  arasındaki üç olası ilişki Çizelge 17.4’de özetlenmiştir. Ancak şu önemli ayırımı unutmayınız: tepkime istemliliğinin yönünü  $\Delta G^\circ$  değil  $\Delta G$  belirler.  $\Delta G^\circ$ ’ın işareti net tepkimenin yönünü değil, sadece dengeye ulaşıldığında ürünler ve tepkenlerin bağıl miktarları hakkında bilgi verir.

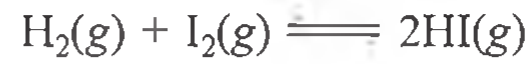
Bir tepkimenin denge sabiti çok büyük ya da çok küçükse, tepkimedeki tüm türlerin derişimlerini belirleyerek  $K$ ’nın saptanması olanaksız değilse de çok zordur. Örneğin, moleküler azot ile moleküler oksijenden azot oksit oluşumunu ele alalım:



25°C’de bu tepkimenin denge sabiti  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{O}_2}} = 4,0 \times 10^{-31} \text{ dir.}$$

$K_p$ ’nin çok küçük olması, dengedeki NO derişiminin aşırı derecede küçük olması anlamına gelir. Böyle bir durumda, denge sabitinin  $\Delta G^\circ$ ’dan hesaplanması daha kolay bir yoldur. (Daha önce gördüğümüz gibi,  $\Delta G^\circ$  değeri,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ ’dan hesaplanabilir.) Diğer taraftan, moleküler hidrojen ve moleküler iyottan hidrojen iyodür oluşumu tepkimesinin denge sabiti oda sıcaklığında yaklaşık biridir:

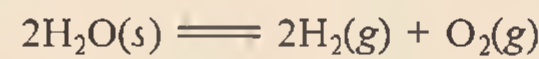


Böyle bir tepkime için  $K_p$  değerini ölçmek ve sonra Eşitlik (17.14)’den  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplamak,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerlerinin ölçülmesinden sonra Eşitlik (17.10) yardımıyla  $\Delta G^\circ$  bulunmasından daha kolaydır.

Örnek 17.6’dan 17.8’e kadar Eşitlik (17.13) ve (17.14)’ün uygulamaları gösterilmektedir.

### Örnek 17.6

Ek 3’te verilen değerleri kullanarak, aşağıdaki tepkimenin 25°C’deki denge sabitini ( $K_p$ ) hesaplayınız.



**İzlenecek Yol** Eşitlik (17.14)’e göre, bir tepkimenin denge sabiti ile standart serbest enerji değişimi ilişkilidir. Bu,  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  bağıntısıyla verilir. Örnek 17.4’e benzer şekilde, önce  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplamamız gerekmektedir. Daha sonra buradan  $K_p$  değerini hesaplayabiliriz. Hangi sıcaklık birimini kullanılmalıdır?

(Devamı)

**Çözüm** Eşitlik (17.12)'ye göre:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} &= [2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2) + \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{O}_2)] - [2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= 474.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Eşitlik (17.14) kullanılarak,

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} &= -RT \ln K_p \\ 474.4 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln K_p \\ \ln K_p &= -191.5 \\ K_p &= e^{-191.5} = 7 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

$K_p$ 'yi hesaplamak için hesap makinenizde -191,5 yazınız ve sonra "e" veya "inv ln x" tuşuna basınız.

**Yorum**  $K_p$  denge sabitinin çok küçük olması,  $25^\circ\text{C}$ 'de suyun hidrojen ve oksijen gazlarına dönüştümediği anlamına gelir.  $\Delta G_{\text{tep}}^{\circ}$  değerinin çok büyük pozitif bir değere sahip olması, dengede ürünlerden çok tepkenlerin baskın olduğunu gösterir.

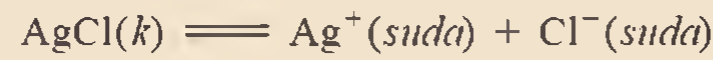
**Alıştırma** Aşağıdaki tepkimenin  $25^\circ\text{C}$ 'deki denge sabitini ( $K_p$ ) hesaplayınız.



Benzer problemler: 17.23 ve 17.26.

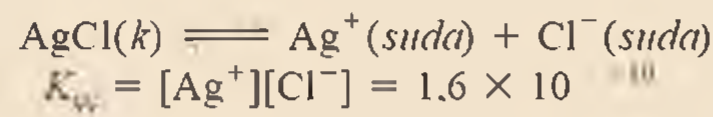
## Örnek 17.7

Bölüm 16'da az çözünür bileşiklerin çözünürlük çarpımını görmüştük. Gümüş klorürün  $25^\circ\text{C}$ 'deki çözünürlük çarpımını ( $1.6 \times 10^{-10}$ ) kullanarak, gümüş klorürün çözünme olayı için  $\Delta G^{\circ}$  değerini hesaplayınız.



**İzlenecek Yol** Eşitlik (17.14) yani  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ , bir tepkimenin denge sabiti ile standart serbest enerji değişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Bu tepkime bir heterojen dengedir ve çözünürlük çarpımını da ( $K_{\text{çç}}$ ) bir denge sabitidir. O halde bu tepkimeye ait standart serbest enerji değişimini  $\text{AgCl}$ 'ün  $K_{\text{çç}}$  değerinden hesaplayabiliriz. Hangi sıcaklık birimi kullanılmalıdır?

**Çözüm**  $\text{AgCl}$  için çözünürlük dengesi,

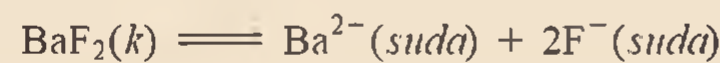


Eşitlik (17.14) kullanılarak,

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln (1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 5.6 \times 10^4 \text{ J/mol} \\ &= 56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

**Kontrol**  $\Delta G^{\circ}$  m büyük pozitif değeri  $\text{AgCl}$ 'ün çözünürlüğünün az olduğunu ve denge- nin daha çok sola doğru eğilimli olduğunu gösterir.

**Alıştırma** Aşağıdaki tepkime için  $25^\circ\text{C}$ 'deki  $\Delta G^{\circ}$  değerini hesaplayınız.



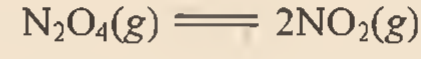
$\text{BaF}_2$ 'nin  $K_{\text{çç}}$  değeri  $1.7 \times 10^{-6}$  dır.

Benzer problem: 17.25.



**Örnek 17.8**

Aşağıdaki tepkimenin 298K'deki denge sabiti ( $K_p$ ) 0,113'dür.



Bu değer 5,40 kJ/mol'lük bir standart serbest enerji değişimine karşılık gelmektedir. Bu tepkime ile ilgili yapılan bir deneyde başlangıç basınçları  $P_{\text{NO}_2} = 0,122$  atm,  $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,453$  atm olarak ölçülmüştür. Tepkimenin bu gaz basınçlarındaki  $\Delta G$  değerini hesaplayınız ve net tepkimenin dengeye doğru olan yönünü tahmin ediniz.

**İzlenecek Yol** Verilen bilgilerden ne ürünün, ne de tepkenin standart koşullarda yani 1 atm olmadığı anlaşılmaktadır. Tepkimenin net yönünü belirlemek için Eşitlik (17.13) ve verilen  $\Delta G^\circ$  yardımıyla dengede olmayan koşullara ait serbest enerji değişiminin ( $\Delta G$ ) hesaplanması gerekir. Kısmi basınçlar tepkime oranında ( $Q_p$ ) standart basınç olan 1 atm'e bölünerek verildiğinden, basınçların birimsiz alınacağını unutmayınız (s.629 ve Çizelge 17.2'ye bakınız).

**Çözüm** Eşitlik (17.13) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= 5,40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0,122)^2}{0,453} \\ &= 5,40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8,46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3,06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3,06 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G < 0$  olduğundan, dengeye ulaşmak için net tepkime soldan sağa doğru ilerler.

**Kontrol** Görüldüğü gibi  $\Delta G^\circ > 0$  olmasına karşın, ürünün başlangıç basıncı tepkene göre daha küçük olduğundan, tepkime yönü ürünler lehinedir. Tepkime yönünü  $Q_p < K_p$  olduğunu göstererek de doğrulayınız.

**Alıştırma**  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$  tepkimesi için 375 °C'deki  $K_p$  değeri  $4,3 \times 10^{-4}$  dür. Bir deneyde gazların başlangıç basınçları:  $P_{\text{NH}_3} = 0,40$  atm,  $P_{\text{N}_2} = 0,86$  atm ve  $P_{\text{H}_2} = 4,4 \times 10^{-3}$  atm olarak verilmiştir. Tepkime için  $\Delta G$  değerini hesaplayınız ve net tepkimenin yönünü öngörünüz.

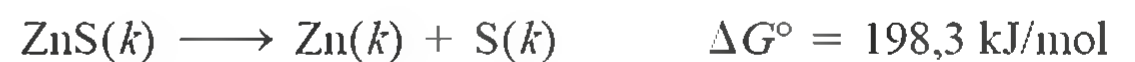
Berzer problemler: 17.27 ve 17.28.

**Kavramların Değerlendirilmesi**

Bir tepkime pozitif  $\Delta H^\circ$  ve negatif  $\Delta S^\circ$  değerlerine sahiptir. Bu tepkimenin denge sabiti ( $K$ ), 1'den büyük mü, 1'e eşit mi, yoksa 1'den küçük müdür?

**17.7 Canlı Sistemlerin Termodinamiği**

Yaşamın sürmesi için gerekli olan pek çok biyokimyasal tepkimenin  $\Delta G^\circ$  değeri pozitifdir. Ancak, canlılardaki bu tepkimeler, enerji yönünden uygun olan yani  $\Delta G^\circ$  değeri negatif olan bir başka tepkime ile birlikte yürütürler. *Eşleşmiş tepkimeler* olarak adlandırılan bu olay basit bir ilkeye dayanır: Termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olan bir tepkime, mümkün olmayan başka bir tepkimayı yürütmekte kullanılır. Örneğin, endüstriyel olarak sefarelit mineralinden ( $\text{ZnS}$ ) çinko elde etmek istediğimizi varsayalım.  $\Delta G^\circ$  değeri oldukça pozitif olduğundan aşağıdaki tepkime yürütmez:



## Lastik Bandın Termodinamiği

**B**ir lastik bandın ne kadar kullanışlı olduğunu hepimiz biliriz. Ancak lastik bandın yapısından kaynaklanan bazı ilginç termodinamik özelliklerinin olduğunu herkes farkında değildir.

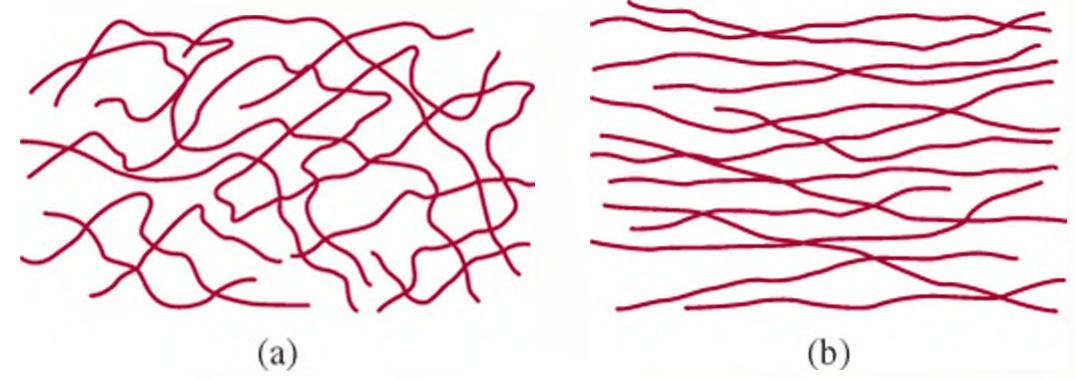
En az 0,5 cm genişliğinde bir lastik bantla aşağıdaki deneyleri kolayca yapabilirsiniz. Lastik bandı hızla gerip dudağınızın üzerine bastırınız. Hafif bir ısıtma etkisini hissedeceksiniz. Sonra bunun tersini yapınız. Lastik bandı gerip birkaç saniye gergin durumda tutunuz. Ardından gergin tutmayı hızla bırakınız ve tekrar dudağınıza bastırınız. Bu kez hafif bir soğuma etkisi hissedeceksiniz. Bu iki deneyin termodinamik analizi lastiğin moleküler yapısı hakkında bir şeyler söyleyecektir.

Eşitlik (17.10) yani  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  eşitliği yeniden düzenlenirse;

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

şeklinde yazılabilir.

Gerilmeye bağlı ısıtma etkisi (ekzotermik bir olay)  $\Delta H < 0$  olduğunu gösterir. Gerilme istemsiz bir olay olduğundan (yani,  $\Delta G > 0$  ve  $-\Delta G < 0$ )  $T\Delta S$  negatif olmak zorundadır. Mutlak sıcaklık  $T$ 'nin her zaman pozitif değer olması nedeniyle, gerilme

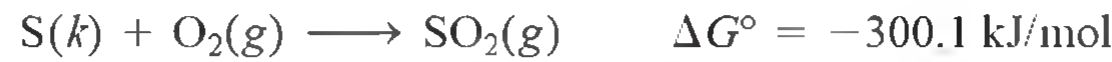


(a) Lastik molekülleri normal konumlarında. Yüksek karmaşıklık derecesine (çok sayıda mikrohale ve yüksek entropi) dikkat ediniz. (b) Gerilim altında, moleküller çizgi halinde ve yerleşim çok daha düzenlidir (az sayıda mikrohale ve düşük entropi).

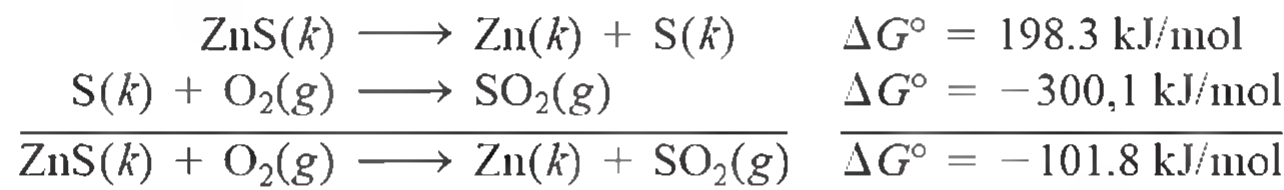
sonucu  $\Delta S$ 'nin negatif olduğu sonucuna varırız. Bu da bize lastik bandın doğal koşullarda, gergin durumuna oranla daha karmaşık bir yapıya (daha çok mikrohale) sahip olduğunu gösterir.

Germe işlemi bırakıldığı anda lastik bant orijinal şekline hızla dönmekte, yani  $\Delta G$  negatif,  $-\Delta G$  pozitif olmaktadır. Soğutma etkisinin anlamı, olayın endotermik ( $\Delta H > 0$ ) ve buna bağlı olarak  $T\Delta S$ 'nin pozitif olduğudur. Buna göre, lastik bant gergin durumdan doğal durumuna dönerken entropisi artmaktadır.

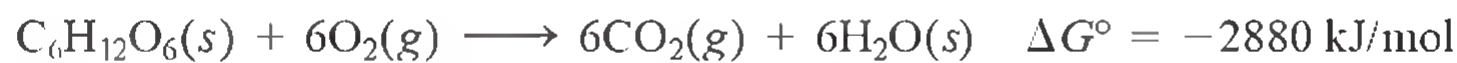
Oysa kükürdün, kükürt dioksit oluşturmak üzere yanması, oldukça negatif  $\Delta G^\circ$  değerine sahiptir ve dolayısıyla istemli bir tepkimedir:



Bu iki tepkimeyi birleştirerek çinko sülfürden çinko eldesini gerçekleştirebiliriz. Pratikte, gerçekleşen net tepkime  $ZnS$ 'ün havada ısıtılması anlamına gelir. Böylece,  $S$ 'ün  $SO_2$  oluşturma eğilimi, yani,  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması,  $ZnS$ 'ün parçalanmasını da yürütür:



Bunun gibi eşleşmiş tepkimeler yaşamımızda da önemli rol oynarlar. Biyolojik sistemlerde, enzimler istemsiz birçok tepkimeyi kolaylaştırırlar. Örneğin, insan vücudunda glukozla ( $C_6H_{12}O_6$ ) temsil edilen gıda molekülleri, oksijenle parçalanarak önemli miktarda serbest enerji açığa çıkarır ve metabolizma süresince karbondioksit ve suya dönüştür.



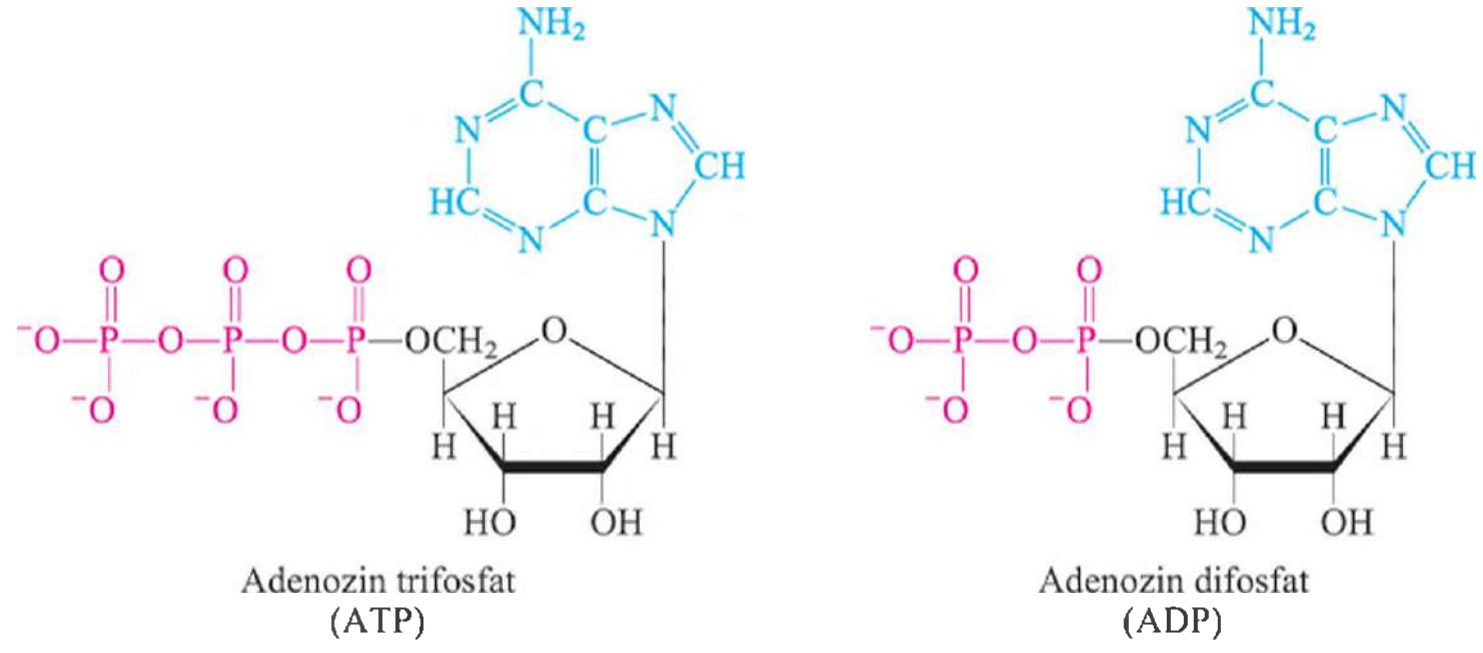
Ancak canlı bir hücrede, yukarıdaki tepkime tek bir adımda yürütmez (glukozun bu alevde yanması gibi değildir). Glukoz molekülleri öncelikle enzimler yardımıyla, bu



Eşleşmiş tepkimelerin mekanik bir benzeri. Küçük ağırlığı, aşağıya doğru düşen daha büyük bir ağırlıkla eşleştirirsek, küçük ağırlığı yukarıya doğru (istemli olmadığı yönde) hareket ettirebiliriz.



**Şekil 17.9** ATP ve ADP'nin iyonik formdaki yapıları. Adenin grubu mavi, riboz grubu siyah ve fosfat grubu kırmızı renkte gösterilmiştir. ADP'nin ATP'den daha az fosfat grubu içerdiğine dikkat ediniz.



seri tepkime sonucu parçalanır. İşlem boyunca açığa çıkan serbest enerjinin çoğu adenozin difosfat (ADP) ve fosforik asitten adenozin trifosfat (ATP) sentezinde kullanılır (Şekil 17.9):



ATP'nin görevi, hücrenin ihtiyacı olan serbest enerjiyi depolamaktır. Uygun şartlar altında ATP, fosforik asit ve ADP vermek üzere hidroliz olur. Bu arada 31 kJ/mol'lük bir serbest enerji açığa çıkar. Bu enerji, protein sentezi gibi enerji yönünden istemsiz tepkimeleri yürütmekte kullanılabilir.

Proteinler amino asitlerden oluşan polimerlerdir. Bir protein molekülünün adım adım sentezi, tek tek amino asitlerin birbirine bağlanmasını gerektirir. Alanin ve glisinden alanilglisin dipeptidinin (iki amino asit birimli) oluşumunu düşünelim. Bu tepkime bir protein sentezinin ilk adımını temsil eder.

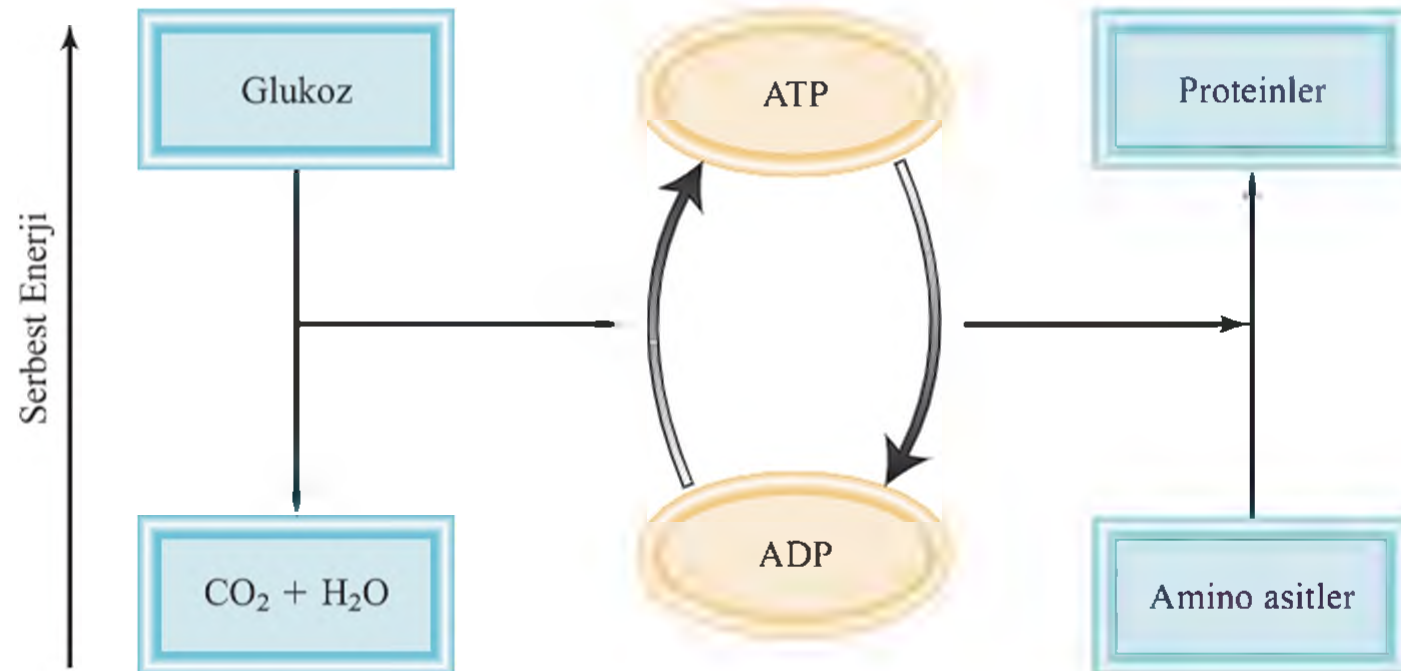


Görüldüğü gibi bu tepkime istemli değildir ve bu nedenle dengede sadece çok az dipeptit oluşabilir. Buna karşın bir enzim desteğinde, ATP'nin hidroliziyle eşleşerek alanilglisin sentezlenmiş olur.



Bu durumda serbest enerji değişiminin toplamı,  $\Delta G^\circ = - 31 \text{ kJ/mol} + 29 \text{ kJ/mol} = - 2 \text{ kJ/mol}$  olur. Bunun anlamı eşlenmiş tepkimeler artık ürün oluşturma yönünde istemlidir ve bu koşullarda yeterli miktarda alanilglisin sentezlenebilir. Şekil 17.10'da canlılardaki temel tepkimeleri yürütmek için gerekli olan serbest enerjinin açığa çıkışı (ATP hidrolizinden) ve enerji depolanması (metabolizmadan) işlevini yürüten ATP-ADP dönüşümleri gösterilmiştir.

**Şekil 17.10** Canlı sistemlerdeki ATP sentezi ve eşleşmiş tepkimelerin şematik gösterimi. Metabolizma süresince glukozun karbon dioksit ve suya dönüşümü serbest enerji açığa çıkarır. Açığa çıkan serbest enerji ADP'yi ATP'ye dönüştürmek için kullanılır. ATP molekülleri, amino asitlerden protein sentezi gibi enerji yönünden tercih edilmeyen tepkimeleri yürütmekte enerji kaynağı olarak kullanılır.



## Anahtar Eşitlikler

$S = k \ln W$	(17.1)	Entropinin mikrohal sayısı ile ilişkisi .
$\Delta S_{\text{eri}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{cev}} > 0$	(17.4)	(17.4) Termodinamiğin ikinci yasası (istemli olay).
$\Delta S_{\text{eri}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{cev}} = 0$	(17.5)	Termodinamiğin ikinci yasası (denge olayı).
$\Delta S_{\text{tep}}^{\circ} = \sum n S^{\circ}(\text{ürünler}) - \sum m S^{\circ}(\text{tepkenler})$	(17.7)	Bir tepkimenin standart entropi değişimi.
$G = H - TS$	(17.9)	Gibbs serbest enerjisinin tanımı.
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(17.10)	Sabit sıcaklıkta serbest enerji değişimi.
$\Delta G_{\text{tep}}^{\circ} = \sum n \Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{ürünler}) - \sum m \Delta G_{\text{ol}}^{\circ}(\text{tepkenler})$	(17.12)	Bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi.
$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$	(17.13)	Serbest enerji ve standart serbest enerji değişimi ile tepkime oranı arasındaki ilişki
$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$	(17.14)	Standart serbest enerji değişimi ile denge sabiti arasındaki ilişki.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Entropi, bir sistem enerjisinin farklı şekillerde dağılma ölçütü olarak ifade edilir. Her istemli olay evrenin entropisinde net bir artışa yol açar (termodinamiğin ikinci yasası).
2. Bir kimyasal tepkimenin standart entropisi, tepken ve ürünlerin mutlak entropilerinden hesaplanabilir.
3. Termodinamiğin üçüncü yasası saf ve hatasız bir kristalin mutlak entropisinin 0 K'de sıfır olduğunu ifade eder. Bu yasa, maddelerin mutlak entropilerinin hesaplanabilmesini sağlar.
4. Sabit sıcaklık ve basınç altında serbest enerji değişimi  $\Delta G$ , istemli olaylar için sıfırdan küçük, istemsiz olaylar için sıfırdan büyüktür. Denge konumu için  $\Delta G = 0$ 'dır.
5. Sabit basınç ve sıcaklıkta fiziksel ya da kimyasal bir olay için  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 'dir. Bu eşitlik bir olayın istemliliğini öngörmek için kullanılabilir.
6. Bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi,  $\Delta G^{\circ}$ , tepkenler ve ürünlerin standart oluşum serbest enerjilerinden hesaplanabilir.
7. Bir tepkimenin denge sabiti ve standart serbest enerji değişimi arasındaki bağıntı  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$  olarak verilir.
8. Pek çok biyolojik tepkime istemsizdir. Bu tepkimeleri,  $\Delta G^{\circ}$  değerini negatif yapan ATP' nin hidrolizi yürütür.

## Anahtar Kelimeler

Entropi ( $S$ ), s.780	Standart oluşum serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$ ), s.793	Standart tepkime serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{tep}}^{\circ}$ ), s.792	Termodinamiğin ikinci yasası, s.785
Gibbs serbest enerjisi ( $G$ ), s.791	Standart tepkime entropisi ( $\Delta S_{\text{tep}}^{\circ}$ ), s.786	Standart tepkime serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{tep}}^{\circ}$ ), s.792	Termodinamiğin üçüncü yasası, s.789
Serbest enerji ( $G$ ), s.791			



## Sorular ve Problemler

### İstemli Olaylar ve Entropi

#### Tarama Soruları

- 17.1 İstemli olayın anlamını açıklayınız. İstemli ve istemsiz olayların her birisine ikişer örnek veriniz.
- 17.2 Aşağıda belirtilen olayların hangileri istemli ve hangileri istemsizdir? (a) Sofra tuzunun (NaCl) sıcak çorba içinde çözünmesi; (b) Everest Dağına tırmanma; (c) Bir parfüm şişesinin kapağı açılınca odaya güzel kokunun yayılması; (d) Bir gaz karışımından helyum ve neon gazlarının ayrılması.
- 17.3 Verilen sıcaklıkta aşağıdaki tepkimelerden hangileri istemli ve hangileri istemsizdir?
- (a)  $\text{NaNO}_3(k) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(\text{suda})$  doymuş çözelti
- (b)  $\text{NaNO}_3(k) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(\text{suda})$  doymamış çözelti
- (c)  $\text{NaNO}_3(k) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(\text{suda})$  aşırı doymuş çözelti
- 17.4 Entropiyi tanımlayınız. Entropinin birimi nedir?

#### Problemler

- 17.5 Aşağıda belirtilen olayların her birinde entropi nasıl değişir?
- (a) Katının erimesi.  
 (b) Sıvının donması.  
 (c) Sıvının kaynaması.  
 (d) Buharın katıya dönüşmesi.  
 (e) Buharın sıvıya yoğunlaşması.  
 (f) Katının süblimleşmesi.  
 (g) Ürenin suda çözünmesi.
- 17.6 Şekil 17.1'deki düzenlemeleri göz önünde bulundurunuz. Balonların hacmi eşit olduğundan bir molekülün her bir balonda bulunma olasılığı  $\frac{1}{2}$  dir. Moleküllerin sayısının (a) 2, (b) 100 ve (c)  $6 \times 10^{23}$  olması durumlarında tüm moleküllerin aynı balonda olma olasılığı nedir? Bulduğunuz sonuçlara göre, Şekil 17.1(b)'de gösterilen durumun makroskopik bir sistemde neden gözlenemeyeceğini açıklayınız.

### Termodinamiğin İkinci Yasası

#### Tarama Soruları

- 17.7 Termodinamiğin ikinci yasasını sözel ve matematiksel olarak ifade ediniz.
- 17.8 Termodinamiğin üçüncü yasasını sözel olarak ifade ediniz ve entropinin hesaplanmasında kullanılabilirliğini açıklayınız.

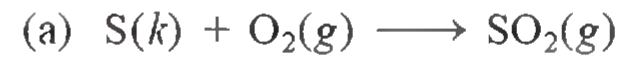
#### Problemler

- 17.9 Aşağıda verilen madde çiftlerinden hangisinin  $25^\circ\text{C}$ 'deki standart entropi değerinin daha fazla olduğunu belirtiniz. Kıyaslama için aynı mol miktarları kullanılacaktır. Seçiminizin dayanağını açıklayınız.

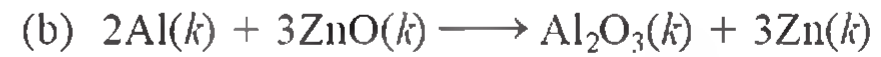
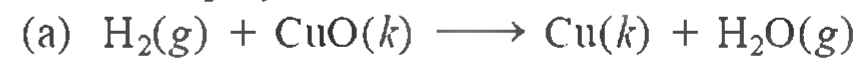
(a)  $\text{Li}(k)$  ya da  $\text{Li}(s)$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(s)$  ya da  $\text{CH}_3\text{OCH}_3(s)$  (İpucu: Hangi molekül hidrojen bağı yapabilir?); (c)  $\text{Ar}(g)$  ya da  $\text{Xe}(g)$ ; (d)  $\text{CO}(g)$  ya da  $\text{CO}_2(g)$ ; (e)  $\text{O}_2(g)$  ya da  $\text{O}_3(g)$ ; (f)  $\text{NO}_2(g)$  ya da  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ .

- 17.10 Aşağıdaki maddelerin  $25^\circ\text{C}$ 'deki entropilerini artış yönünde sıralayınız (her biri 1 mol): (a)  $\text{Ne}(g)$ , (b)  $\text{SO}_2(g)$ , (c)  $\text{Na}(k)$ , (d)  $\text{NaCl}(k)$ , (e)  $\text{H}_2(g)$ . Sıralamanızın nedenlerini açıklayınız.

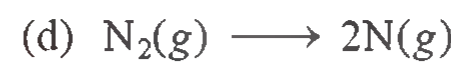
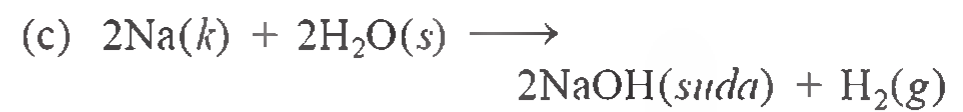
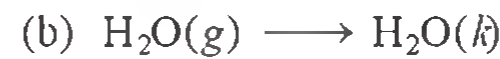
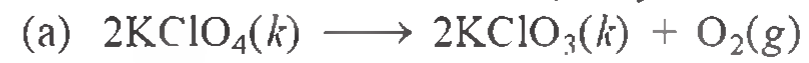
- 17.11 Ek 3'de verilen değerleri kullanarak,  $25^\circ\text{C}$ 'de aşağıda verilen tepkimelerin standart entropi değişimlerini hesaplayınız.



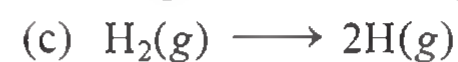
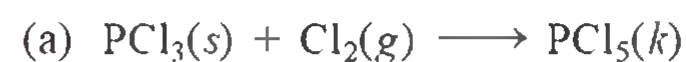
- 17.12 Ek 3'de verilen değerleri kullanarak,  $25^\circ\text{C}$ 'de aşağıda verilen tepkimelerin standart entropi değişimlerini hesaplayınız.



- 17.13 Ek 3'de verilen değerleri kullanmaksızın, aşağıdaki tepkimelerin her birisi için entropinin pozitif mi, yoksa negatif mi olacağını tahmin ediniz. Tahminlerinizin nedenlerini açıklayınız.



- 17.14 Aşağıdaki tepkimelerin her biri için entropi değişiminin işaretinin pozitif mi yoksa negatif mi olacağını belirtiniz ve tahminlerinizin gerekçelerini açıklayınız.



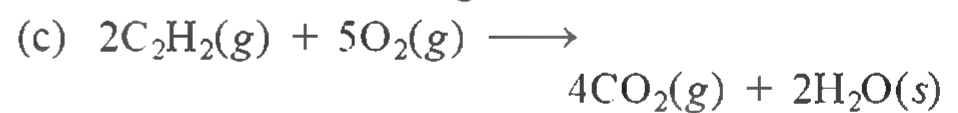
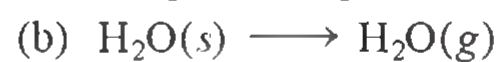
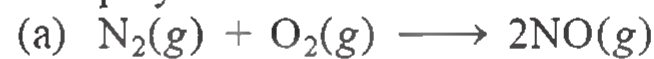
### Gibbs Serbest Enerjisi

#### Tarama Soruları

- 17.15 Serbest enerjiyi tanımlayınız. Birimi nedir?
- 17.16 Bir tepkimenin yönünü belirlemede neden  $\Delta S_{\text{evr}}$  yerine  $\Delta G_{\text{sis}}$  'nin kullanılması daha uygundur? Hangi koşullarda  $\Delta G_{\text{sis}}$  bir tepkimenin istemliliğini belirlemek amacıyla kullanılabilir?

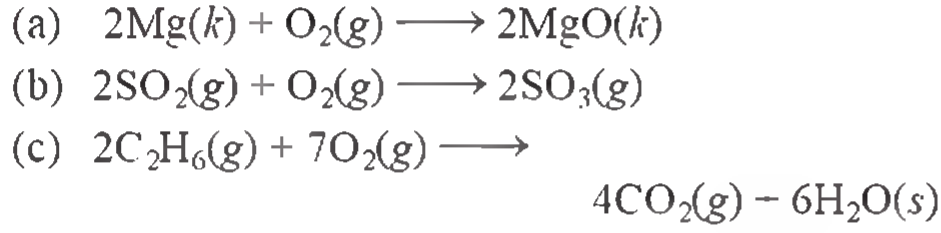
#### Problemler

- 17.17 Aşağıdaki tepkimelerin  $25^\circ\text{C}$ 'deki  $\Delta G^\circ$  değerlerini hesaplayınız.



(İpucu: Tepkenler ve ürünler için Ek 3'de verilen standart oluşum serbest enerjilerine bakınız.)

- 17.18** Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  değerlerini hesaplayınız.



Ek 3'deki termodinamik verilere bakınız.

- 17.19  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerinden yararlanarak, 25°C'de aşağıdaki tepkimelerden hangilerinin istemli olduğunu tahmin ediniz: Tepkime A:  $\Delta H = 10,5$  kJ/mol,  $\Delta S = 30$  J/K mol; Tepkime B:  $\Delta H = 1,8$  kJ/mol,  $\Delta S = -113$  J/K mol. Tepkimeler 25°C'de istemsiz ise, hangi sıcaklıkta istemli olabilir?
- 17.20** Verilen  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerine göre, tepkimelerin hangi sıcaklıkta istemli olabileceğini bulunuz:  
 (a)  $\Delta H = -126$  kJ/mol,  $\Delta S = 84$  J/K mol;  
 (b)  $\Delta H = -11,7$  kJ/mol,  $\Delta S = -105$  J/K mol.

### Serbest Enerji ve Kimyasal Denge

#### Tarama Soruları

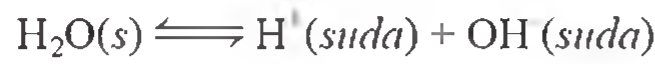
- 17.21  $\Delta G$  ve  $\Delta G^\circ$  arasındaki farkı açıklayınız.  
 17.22 Eşitlik (17.14)'ün kimyada çok önemli olmasının nedenini açıklayınız.

#### Problemler

- 17.23 Aşağıdaki tepkime için 25°C'deki  $K_p$  değerini hesaplayınız.

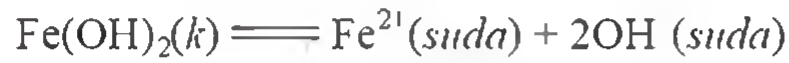


- 17.24** Suyun 25°C'deki iyonlaşma dengesi için  $K_{\text{su}} = 1,0 \times 10^{-14}$  dir.



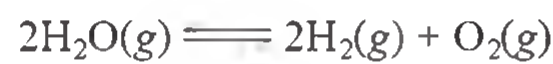
Denge tepkimesi için  $\Delta G^\circ$  değeri nedir?

- 17.25 Aşağıdaki tepkimenin 25°C'de gerçekleştiğini dikkate alınız:



Tepkime için  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  için  $K_{\text{çp}}$  değeri  $1,6 \times 10^{-14}$ 'dür.

- 17.26** Aşağıdaki denge tepkimesi için, 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  ve  $K_p$  değerlerini hesaplayınız.



- 17.27 (a) Aşağıdaki tepkime için 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  ve  $K_p$  değerlerini hesaplayınız.  $\Delta G^\circ$  değerleri:  $\text{Cl}_2(g)$  için 0,  $\text{PCl}_3(g)$  için  $-286$  kJ/mol ve  $\text{PCl}_5(g)$  için  $-325$  kJ/mol'dir.

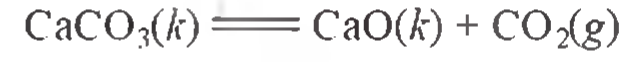


(b) Başlangıç karışımında gazların kısmi basınçları,  $P_{\text{PCl}_5} = 0,0029$  atm,  $P_{\text{PCl}_3} = 0,27$  atm ve  $P_{\text{Cl}_2} = 0,40$  atm olduğuna göre, tepkime için  $\Delta G$  değerini hesaplayınız.

- 17.28**  $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g)$

tepkimesi için 2000 K'deki denge sabiti ( $K_p$ ) 4,40'dır. (a) Tepkime için  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız. (b) Gazların kısmi basınçlarının,  $P_{\text{H}_2} = 0,25$  atm,  $P_{\text{CO}_2} = 0,78$  atm,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,66$  atm ve  $P_{\text{CO}} = 1,20$  atm olduğu koşullarda tepkime için  $\Delta G$  değerini hesaplayınız.

- 17.29 Kalsiyum karbonatın bozunma tepkimesini dikkate alınız:



Dengedeki  $\text{CO}_2$ 'in (a) 25°C'deki ve (b) 800°C'deki basıncını atm cinsinden hesaplayınız. Belirtilen sıcaklık aralığında,  $\Delta H^\circ = 177,8$  kJ/mol ve  $\Delta S^\circ = 160,5$  J/K mol olduğunu kabul ediniz.

- 17.30**  $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$

tepkimesi için 25°C'deki denge sabiti  $K_p = 5,62 \times 10^{35}$  dir.  $\text{COCl}_2$ 'nin 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız.

- 17.31  $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$

Tepkimesi için 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  değeri 8,6 kJ/mol'dür. Suyun belirtilen sıcaklıktaki buhar basıncını hesaplayınız.

- 17.32**  $\text{C}(\text{elmas}) \longrightarrow \text{C}(\text{grafit})$

dönüşümü için  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız. 25°C'de elmadan grafit oluşumu olanaklı mıdır? Olanaklı ise neden elmas durduğu yerde grafit dönüşmez?

### Canlı Sistemlerin Termodinamiği

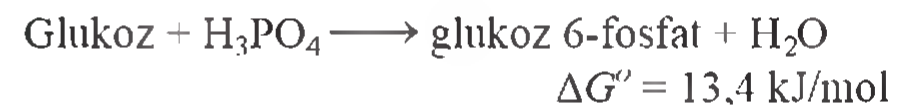
#### Tarama Soruları

- 17.33 Eşleşmiş tepkime ne demektir? Bu tepkimeler canlı sistemler için neden önemlidir?  
 17.34 Biyolojik tepkimelerde ATP'nin rolü nedir?

#### Problemler

- 17.35 Sayfa 803'deki glukoz ile ilgili metabolik olayı dikkate alarak, bir mol glukozun parçalanması ile ADP'den oluşan ATP'nin maksimum mol sayısını bulunuz.

- 17.36** Glukoz metabolizmasındaki ilk basamak glukozun glukoz 6-fosfata dönüşmesidir:



Bu tepkime,  $\Delta G^\circ$  pozitif olduğu için ürünlerin oluşumu lehine değildir. Bu tepkimenin, ATP'nin hidrolizi ile eşleştirilmesi halinde nasıl gerçekleşebileceğini gösteriniz. Eşleşmiş tepkimenin denklemini yazınız ve denge sabitini öngörünüz.



**Ek Problemler**

17.37 Aşağıdaki çocuk ninnisini termodinamiğin ikinci yasasına göre açıklayınız.

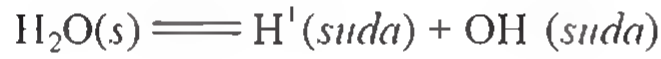
Humpty Dumpty (geveze yumurta) bir duvara oturdu.

Humpty Dumpty çok kötü düştü.

Kralın bütün atları ve adamları

Humpty Dumpty'yi tekrar bir araya getiremedi.

17.38 25°C'de,



tepkimesi için aşağıda verilen koşullarda  $\Delta G$  değerini hesaplayınız.

(a)  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$ ,  $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$

(b)  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} M$

(c)  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} M$ ,  $[\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-8} M$

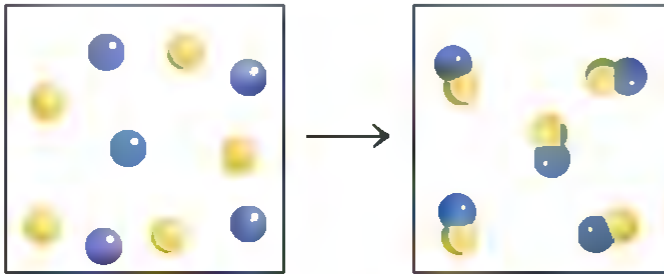
(d)  $[\text{H}^+] = 3.5 M$ ,  $[\text{OH}^-] = 4.8 \times 10^{-4} M$

17.39 Aşağıdaki tepkimeler için  $\Delta S^\circ_{\text{çöz,elli}}$  değerini hesaplayınız.

(a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3(k) \rightarrow \text{NH}_4^+(suda) + \text{NO}_3^-(suda)$  ve

(b)  $\text{FeCl}_3(k) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(suda) + 3\text{Cl}^-(suda)$ .  $\Delta S^\circ_{\text{çöz,elli}}$  işaretleri için nitel bir açıklama yapınız.

17.40 Aşağıdaki tepkime belirli bir  $T$  sıcaklığında istemlidir.  $\Delta S^\circ_{\text{çev}}$ 'nin işaretini tahmin ediniz.



17.41 Aşağıdaki termodinamik fonksiyonlardan hangisi sadece termodinamiğin birinci yasası ile ilişkilidir. S, U, G ve H?

17.42 Bir öğrenci A, B ve C bileşiklerinin herbirinden 1g alarak bir kaba koymuş ve 1 hafta sonra hiçbir değişiklik olmadığını görmüştür. Hiçbir tepkimenin olmayışına açıklamalar getiriniz. A, B ve C'nin tamamen karışabilen sıvılar olduğunu varsayınız.

17.43 Ek 3'deki verileri kullanarak,  $\text{AgI}(k) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(suda) + \text{I}^-(suda)$  tepkimesinin 25°C'deki denge sabitini hesaplayınız. Bulduğunuz sonucu Çizelge 16.2'de verilen  $K_{\text{ç}}$  değeri ile kıyaslayınız.

17.44 1 atm'de aşağıdaki işlemler için,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  değerlerinin işaretlerini öngörüünüz: (a) amonyak -60°C'de erir; (b) amonyak -77,7°C'de erir; (c) amonyak -100°C'de erir. (Amonyakın normal erime noktası -77,7°C'dir).

17.45 Verilen şu gerçeklere göre: suyun 1 atm basınç altında ve -5°C donması istemlidir ve buz sudan daha düzenli bir yapıya sahiptir. İstemli bir olayın entropide azalmaya neden olmasını nasıl açıklarsınız?

17.46 Amonyum nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) suda istemli ve endotermik olarak çözünür. Bu çözünme olayında  $\Delta S$ 'nin işareti hakkında ne söyleyebilirsiniz?

17.47 Baryum karbonatın ( $\text{BaCO}_3$ ), 25°C'de bozunmasından oluşan  $\text{CO}_2$ 'in denge basıncını hesaplayınız.

17.48 (a) Trouton kuralı, bir sıvının molar buharlaşma ısısının ( $\Delta H_{\text{buh}}$ ) kaynama noktasına (Kelvin cinsinden) oranının yaklaşık 90 J/K·mol olduğunu ifade eder. Bu durumu göstermek için aşağıdaki verileri kullanınız ve Trouton kuralının neden geçerli olduğunu açıklayınız.

	$t_{\text{bn}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{buh}}(\text{kJ/mol})$
Benzen	80,1	31,0
Heksan	68,7	30,8
Cıva	357	59,0
Toluen	110,6	35,2

(b) Etanol ve su için aynı oranı Çizelge 11.6'daki değerleri kullanarak hesaplayınız. Trouton kuralının bu iki bileşiğe ve diğer bazı sıvılara neden uygulanmadığını açıklayınız.

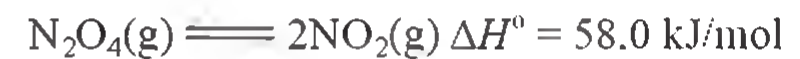
17.49 Problem 17.48'i dikkate alarak, söz konusu oranın sıvı HF için neden 90 J/K·mol'den daha küçük olduğunu açıklayınız.

17.50 Karbon monoksit (CO) ve azot monoksit (NO) otomobil egzozlarından yayılan kirletici gazlardır. Bu iki gaz azot ( $\text{N}_2$ ) ve daha az zararlı karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) vermek üzere uygun şartlar altında tepkimeye girebilirler. (a) Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) İndirgen ve yükseltgen maddeleri belirleyiniz. (c) Tepkimenin 25°C'deki  $K_p$  değerini hesaplayınız. (d) Normal atmosfer koşullarında kısmi basınçlar,  $P_{\text{N}_2} = 0,80$  atm,  $P_{\text{CO}_2} = 3,0 \times 10^{-4}$  atm,  $P_{\text{CO}} = 5,0 \times 10^{-5}$  atm ve  $P_{\text{NO}} = 5,0 \times 10^{-7}$  atm'dir.  $Q_p$ 'yi hesaplayınız ve tepkimenin ilerleyeceği yönü öngörüünüz. (e) Sıcaklık artışı  $\text{N}_2$  ve  $\text{CO}_2$  oluşumu lehine midir?

17.51 Standart koşullar altında yürüten tepkimeler için Eşitlik (17.10),  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  şeklini alır. (a)  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ 'in sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayarak,

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

eşitliğini türetiniz. Burada  $K_1$  ve  $K_2$  sırasıyla  $T_1$  ve  $T_2$  sıcaklıklarındaki denge sabitleridir. (b)



tepkimesi için 25°C'deki  $K_c$  değeri  $4,63 \times 10^{-3}$  olarak verildiğine göre, 65°C'deki denge sabitini hesaplayınız.

17.52 Ek 3'de verilen termodinamik değerleri kullanarak  $\text{AgCl}$  için  $K_{\text{ç}}$  değerini hesaplayınız.

17.53  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  tepkimesinin 298K'de yürüttüğünü varsayınız. Tepkimenin ileri yönlü hız sabiti ( $k_f$ )  $0,46 \text{ s}^{-1}$  ve geri yönlü hız sabiti ( $k_g$ )  $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}\cdot\text{s}$  olarak verilmektedir. Tepkimenin  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız.

**17.54** AgCl'in  $K_{\text{ç}}$  değeri Çizelge 16.2'de verilmiştir.  $K_{\text{ç}}$ 'nin 60°C'deki değeri nedir? (İpucu:  $\Delta H^\circ$  değerini hesaplamak için Problem 17.51(a)'nın sonucunu ve Ek 3'deki verileri kullanınız.)

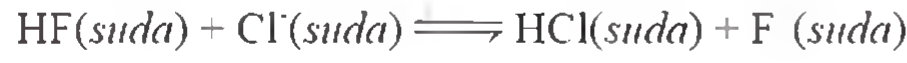
17.55 Hangi koşullarda bir maddenin standart entropisi sıfır olabilir? Bir madde negatif standart entropiye de sahip olabilir mi?

**17.56** H<sub>2</sub> ve CO'nun bir karışımı olan su gazı, kızgın kömür ile su buharının tepkimesinden elde edilen bir yakıttır (kömür damıtımında çıkan bir yan ürün):



Ek 3'deki verileri kullanarak, yukarıdaki tepkimenin ürünlerin oluşumu yönünde yürütmeye başladığı sıcaklığı bulunuz.

17.57 Aşağıda 25°C için verilen Brønstead asit-baz tepkimesini düşüncünüz:



(a)  $K'$ 'nin birden büyük mü yoksa küçük mü olacağını öngörünüz. (b)  $\Delta G^\circ$  değerini, daha çok  $\Delta S^\circ$  mı yoksa  $\Delta H^\circ$  mı belirler? (c)  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif mi yoksa pozitif mi olmasını beklersiniz.

**17.58** Sodyum asetatın aşırı doygun çözeltisinden kristallenmesi (s.521) kendiliğinden olur.  $\Delta S$  ve  $\Delta H$ 'in işaretleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?

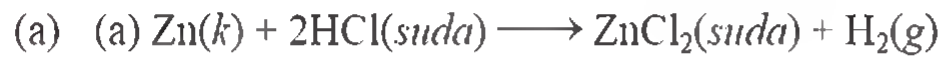
17.59 CaCO<sub>3</sub>'ün ısı bozunmasını düşüncünüz:



CO<sub>2</sub>'nin denge buhar basıncı 700°C ve 950°C için sırasıyla 22,6 mmHg ve 1829 mmHg'dir. Standart tepkime entalpisini hesaplayınız. [İpucu: Problem 17.51(a) ya bakınız.]

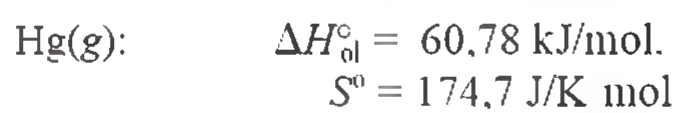
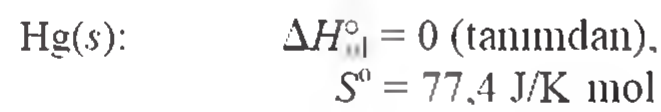
**17.60** Herhangi bir tepkime 72°C'de istemlidir. Tepkimenin entalpi değişimi 19 kJ ise,  $\Delta S$ 'nin en küçük değeri (J/K mol) nedir?

17.61 Aşağıdaki tepkimelerin her birinin entropi değişimlerinin pozitif mi, yoksa negatif mi olduğunu öngörünüz.



**17.62**  $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(k)$  tepkimesi, sistemin mikrohallerinin sayısında azalma olmasına karşın (gazlar bir katıya dönüştüyor) 25°C'de istemlidir. Bu durumu açıklayınız.

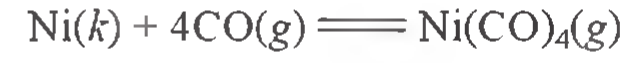
17.63 Aşağıdaki verileri kullanarak, cıvanın normal kaynama noktasını Kelvin cinsinden hesaplayınız. Hesaplamayı yapmak için hangi varsayımlar yapılmalıdır?



**17.64** Etanolün molar buharlaşma ısısı 39,3 kJ/mol ve kaynama noktası 78,3°C'dir. Etanolün 0,5 molünün buharlaşması sırasındaki  $\Delta S$  değerini hesaplayınız.

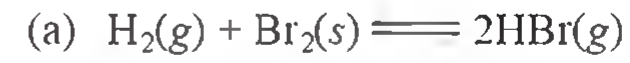
17.65 Herhangi bir tepkimenin  $\Delta G^\circ$  değeri -122 kJ'dür. Tepkenler karıştırılırsa, böyle bir tepkime mutlaka olur mu?

**17.66** Nikelin saflaştırılmasında uygulanan Mond işleminde, karbon monoksit sıcak nikel ile tepkimeye sokularak gaz halindeki Ni(CO)<sub>4</sub> elde edilir ve böylece nikel katı safsızlıklardan ayrılır:



CO(g) ve Ni(CO)<sub>4</sub>(g)'ün standart oluşum serbest enerjileri sırasıyla -137,3 kJ/mol ve -587,4 kJ/mol olduğuna göre, tepkimenin 80°C'deki denge sabitini hesaplayınız.  $\Delta G_{\text{m}}^\circ$ 'ın sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.

17.67 Aşağıdaki tepkimelerin 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  ve  $K_p$  değerlerini hesaplayınız.



(a) ve (b) için bulduğumuz  $\Delta G^\circ$  ve  $K_p$  değerlerindeki farklılıkların nedenini açıklayınız.

**17.68**  $\text{NiO}(k) \rightleftharpoons \text{Ni}(k) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$

tepkimesi için  $\Delta G^\circ = 212 \text{ kJ/mol}$  ise, bir NiO örneği üzerindeki O<sub>2</sub>'in kısmi basıncını (atm biriminde) hesaplayınız.

17.69 "Entropiden bahsetmek bile evrenin entropisini artırır" ifadesini yorumlayınız.

**17.70** Negatif  $\Delta G^\circ$  değerine sahip bir tepkime için aşağıdaki ifadelerden hangisi yanlıştır? (a) denge sabiti  $K$  birden büyüktür. (b) Bütün tepkenler ve ürünler standart hallerinde ise, tepkime istemlidir. (c) Tepkime daima ekzotermiktir.

17.71  $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g)$

tepkimesi için 25°C'deki  $\Delta G^\circ$  değeri 173,4 kJ/mol'dür. (a) NO'nun standart oluşum serbest enerjisini hesaplayınız. (b) Tepkimenin  $K_p$  değerini hesaplayınız. (c) Duman oluşumundaki başlangıç maddelerinden biri NO'dur. Çalışan bir otomobil motorunun sıcaklığını 1100°C varsayarak, yukarıdaki tepkimenin  $K_p$  değerini hesaplayınız. (d) Çiftçilerin bildiği gibi, aydınlatma daha iyi ürün elde etmeye yardımcı eder. Neden?

**17.72** 400°C'de ısıtılan bakır(II) oksit istenen miktarda Cu oluşturmaz:

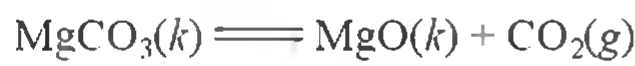


Eğer bu tepkime, grafitin karbon monoksit dönüşürülmesi tepkimesi ile eşleştirilirse kendiliğinden olur. Eşleşmiş tepkime için bir eşitlik yazınız ve bu tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.



17.73 1200 kg'lık bir otomobilin içten yanmalı motoru, yanma entalpisi 5510 kJ/mol olan oktanı ( $C_8H_{18}$ ) kullanmak üzere tasarlanmıştır. Yokuş yukarı çıkan bir otomobili 1 galon yakıt en fazla kaç metre yüksekliğe (metre olarak) çıkarabilir? Motorun silindir sıcaklığının 2200 °C ve dış ortam sıcaklığının 760 °C olduğunu kabul ve tüm sürtünmeleri ihmal ediniz. 1 galon yakıtın kütlesi 3,1 kg'dır. [*İpucu*: s.792'deki "Kimya İşbaşında" kesimine bakınız. Otomobili dikey bir uzaklığa taşımak için yapılan iş  $mgh$ 'dir. Burada  $m$  otomobilin kg olarak kütlesi,  $g$  yer çekimi ivmesi (9,81 m/s<sup>2</sup>) ve  $h$  metre olarak yüksekliktir.]

17.74 Magnezyum karbonatın bozunma tepkimesini göz önüne alınız:



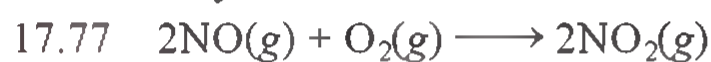
Hangi sıcaklıkta tepkimenin ürünler lehine olduğunu hesaplayınız.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu kabul ediniz.

17.75 (a) Enerji girişi olmadan iş üretecek "sürekli işleyen makineler" yapılabileceği konusunda sürekli iddialar vardır. Termodinamiğin birinci yasasına göre, böyle bir makinenin niçin yapılamayacağını açıklayınız. (b) Bazen, "ikinci türden sürekli işleyen bir makine" olarak da adlandırılan diğer bir tür makine aşağıdaki gibi çalışır: Bir geminin okyanustan suyu aldığını ve suyun ısınıp soğurduğunu, bu ısıyı elektrik enerjisine dönüştürüp, sonra suyu okyanusa geri verdiğini varsayınız. Bu olay termodinamiğin birinci yasasına aykırı değildir. Çünkü enerji yoktan var edilmemiş, okyanustan elde edilen enerji elektrik enerjisine dönüştürülmüştür. Ancak, böyle bir makinenin yapılabilmesinin termodinamiğin ikinci yasasına aykırı olduğunu gösteriniz.

17.76 Kesim 4.4'de verilen etkinlik sırası, 25°C'de aşağıdaki (a) tepkimesinin istemli, (b) tepkimesinin istemsiz olduğunu göstermektedir.



Bu tepkimelerin denge sabitlerini Ek 3'den yararlanarak hesaplayınız ve etkinlik sırasının doğruluğunu bu yoldan kontrol ediniz.



basit tepkimesinin 25°C'deki hız sabiti  $7,1 \times 10^9/M^2 \cdot s$ 'dir. Aynı sıcaklıkta ters tepkimenin hız sabiti nedir?

17.78 Volkanik bölgelerdeki kükürt birikimi aşağıdaki tepkimeye bağlanır (s. 913'e bakınız.).



Bu tepkime, elektrik santrallerindeki baca gazlarından  $SO_2$ 'yi ayırmak için de kullanılabilir. (a) Bu tepkimenin ne tür bir redoks tepkimesi olduğunu belirtiniz. (b) 25°C'deki denge sabitini hesaplayınız ve

$SO_2$ 'yi uzaklaştırmak için bu yöntemin uygun olup olmadığı konusunu yorumlayınız. (c) Daha yüksek sıcaklıklarda bu yöntem daha çok mu, yoksa daha az mı etkili olurdu?

17.79 Bir tepkime için  $\Delta G^\circ$  değerini ölçebileceğiniz iki yol önerip açıklayınız.

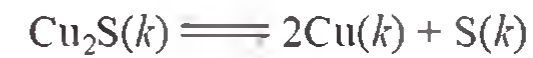
17.80 Aşağıdaki tepkime stratosferde ozonun oksijene dönüşmesini göstermektedir.



Tepkime için denge sabitini ( $K_p$ ) hesaplayınız. Denge sabitinin büyüklüğünü dikkate alarak, insanların neden olduğu azot oksitler ve kloroflorokarbonlar (CFCs) gibi kirlilikler yokken, bu tepkimenin ozon tabakasının incelmesinde etkili olduğunun neden düşünülmediğini açıklayınız. Stratosfer sıcaklığının -30°C ve  $\Delta G^\circ$  değerinin sıcaklığa bağlı olmadığını varsayınız.

17.81 Sistem ve çevrenin sıcaklık ve basıncının 0°C ve 1 atm olduğu kuzey denizinde, 74,6 g'lık küp şeklinde bir buz parçasını düşündünüz. Bu buz küpünün erimesi sırasındaki  $\Delta S_{sis}$ ,  $\Delta S_{cev}$  ve  $\Delta S_{evr}$  büyüklüklerini hesaplayınız.  $\Delta S_{evr}$  değerinden, olayın doğası hakkında ne söyleyebilirsiniz? (Suyun molar erime ısısı 6,01 kJ/mol'dür.)

17.82 Kalkosit mineralinden ( $Cu_2S$ ) ısıtılarak bakır elde etmenin verimli olup olmayacağını yorumlayınız.



Bu tepkimeyi, oluşan kükürdün kükürt dioksit dönüşüm tepkimesi ile eşleyerek toplam tepkimenin  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız.  $\Delta G_f^\circ (Cu_2S) = -86,1$  kJ/mol olarak verilmiştir.

17.83 Aktif taşıma, bir maddenin düşük derişimli bölgeden yüksek derişimli bölgeye taşınması olayıdır. Böyle istemsiz bir olay, ATP'nin hidrolizi gibi istemli bir olayla eşlenerek gerçekleştirilebilir. Kan plazmasında ve sinir hücrelerinde  $K^+$  iyonları derişimi sırasıyla 15 mM ve 400 mM'dir (1 mM =  $1 \times 10^{-3}$  M). Eşitlik (17.13) kullanarak, fizyolojik sıcaklık olan 37°C'de aşağıdaki tepkimenin  $\Delta G$  değerini hesaplayınız.



Bu hesaplamada  $\Delta G^\circ$  değeri sıfır alınabilir. Bu işlemin geçerliliği nedir?

17.84 Amonyak sentezi için çok miktarda hidrojene gereksinim vardır. Hidrojenin elde edilme yollarından birisi, bakır-çinko katalizörü kullanılarak karbonmonoksit ve su buharının 300°C'deki tepkimesidir:



Bu tepkimenin denge sabiti ( $K_p$ ) ve ayrıca CO ve  $H_2O$ 'nun oluşumu lehine olan dengenin kurulduğu

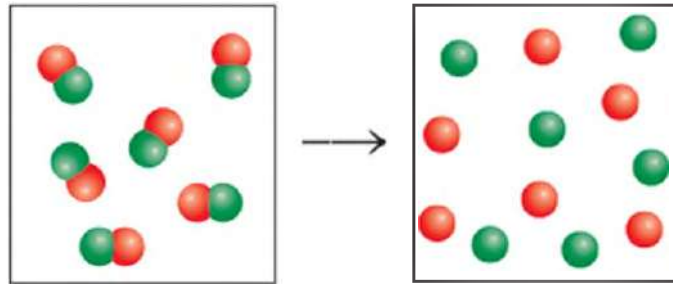
(geri yön) sıcaklığı hesaplayınız. Çok etkili bir katalizör kullanılırsa, aynı sıcaklıkta daha büyük bir  $K_p$  değerine ulaşılabilir mi?

- 17.85 Aşağıda etanol için termodinamik değerler verilmiştir.

	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	$S^\circ(\text{J/K} \cdot \text{mol})$
sıvı	-276,98	161,0
buhar	-235,1	282,7

Etanolün  $25^\circ\text{C}$ 'deki buhar basıncını hesaplayınız. Termodinamik verilerin sıcaklığa bağlı olmadığını varsayınız.

- 17.86 Aşağıda gösterilen tepkime herhangi bir  $T$  sıcaklığında istemlidir.  $\Delta S_{\text{çev}}$ 'nin işareti nedir?



- 17.87 Şu iki karboksilli asidi ( $-\text{COOH}$  grubu içeren asitler) düşünettiniz:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (asetik asit,  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) ve  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  (klorasetik asit,  $K_a = 1,4 \times 10^{-3}$ ). (a) Bu asitlerin  $25^\circ\text{C}$ 'deki iyonlaşma tepkimelerinin  $\Delta G^\circ$  değerlerini hesaplayınız. (b)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  eşitliğinden,  $\Delta G^\circ$  terimine ( $\Delta H^\circ$ ) ve ( $T\Delta S^\circ$ ) gibi iki terimin katkısının olduğu görülmektedir. Bu katkılar her iki asit için aşağıda verilmiştir.

	$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$T\Delta S^\circ(\text{kJ/mol})$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	-0,57	-27,6
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	-4,7	-21,1

$\Delta G^\circ$  değerini (buna bağlı olarak  $K_a$  değerini) daha çok hangi terim belirler? (c)  $\Delta H^\circ$ 'a hangi olay katkı sağlar? (Asitlerin iyonlaşmasını bir Brønsted asit-baz tepkimesi gibi düşünettiniz.). (d)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  için  $T\Delta S^\circ$  teriminin neden daha negatif olduğunu açıklayınız.

- 17.88 Birçok hidrokarbon yapısal izomeriye sahiptir. Yani, aynı molekül formülüne sahip olmasına karşın yapıları farklıdır. Örneğin, bütan ve izobütanın ikisi de aynı molekül formülüne,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , sahiptir (Problemi 11.19'a bakınız). Bu moleküllerin standart oluşum serbest enerjileri, bütan için  $-15,9 \text{ kJ/mol}$  ve izobütan için  $-18,0 \text{ kJ/mol}$  olarak verildiğine göre  $25^\circ\text{C}$ 'de dengedeki bir karışımında bulunan her molekülün mol yüzdeleri hesaplayınız. Sonuçlarınızı, düz zincirli hidrokarbonların (C atomları bir çizgi halinde birbirine bağlı olan) dallanmış hidrokarbonlardan daha az kararlı olduğu görüşünü doğruluyor mu?

- 17.89 Ek 3'deki verilen termodinamik değerleri kullanarak, sıvı bromun normal kaynama noktasını belirleyiniz.

- 17.90 Aşağıda verilen her bir tepkime için, tepkimeye katılan bileşenlerden bir tanesine ait standart entropi değeri Ek 3'de verilmemiştir. Bu bileşen için  $S^\circ$  değerini belirleyiniz. (a)  $\text{Na}(k) \longrightarrow \text{Na}(s)$  tepkimesi için  $\Delta S_{\text{tep}}^\circ = 48,64 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 'dür. (b)  $2\text{S}(\text{monoklinik}) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2(g)$  tepkimesi için  $\Delta S_{\text{tep}}^\circ = 43,4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 'dür. (c)  $\text{FeCl}_2(k) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{Cl}^-(\text{suda})$  tepkimesi için  $\Delta S_{\text{tep}}^\circ = -118,3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 'dür.

- 17.91 Lastik bir bandın bir ucu bir kütleye bağlanıp diğer ucu elde olmak üzere gergin halde tutulmuştur. Lastik bant sıcak hava ile ısıtıldığında boyunun uzadığı gözlenmiştir. Bu davranışın termodinamik analizini yapınız. (İpucu: s. 803 deki "Kimya İşbaşında" konusuna bakınız.)

- 17.92 Bir demir mineralinden ( $\text{FeO}$ ), demir elde edilirken yapılan işlemlerin bir adımı  $900^\circ\text{C}$  de karbonmonoksit yardımıyla  $\text{Fe(II)}$ 'nin indirgenmesidir:



Eğer  $\text{CO}$ , aşırı  $\text{FeO}$  ile tepkimeye sokulursa, dengedeki  $\text{CO}$  ve  $\text{CO}_2$ 'nin mol kesirleri ne olur? Varsa varsayımlarınızı belirtiniz.

- 17.93 Aşağıdaki eşitliği türetiniz.

$$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$

Buradaki  $Q$  tepkime oranını, tepkimenin istemliliğini öngörmeye nasıl kullanabileceğinizi gösteriniz.

- 17.94 Karbon dioksitin  $-78^\circ\text{C}$ 'de süblimleşmesi.



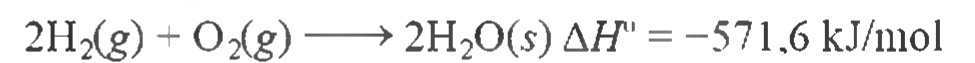
ile verilir. Aynı sıcaklıkta  $84,8 \text{ g CO}_2$ 'in süblimleşmesindeki  $\Delta S_{\text{süb}}$  değerini hesaplayınız.

- 17.95 Entropi ileri yöndeki zamanı belirleyen bir özellik olduğundan, bazen "zamanın oku" diye tanımlanır. Bu durumu açıklayınız.

- 17.96 Şekil 17.1'i göz önüne alırsak, 100 molekülün tamamının aynı balonda bulunma olasılığı  $8 \times 10^{-31}$  dir. Evrenin yaşının 13 milyar yıl olduğunu varsayarsak, bu olasılığın gözlenebilmesi için gerekli zamanı saniye olarak hesaplayınız.

- 17.97 Bir öğrenci  $\text{CO}_2$ 'in Ek 3'deki  $\Delta G_{\text{a}}^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{a}}^\circ$  ve  $S^\circ$  değerlerini alıp, bu değerleri Eşitlik (17.10)'da yerlerine koyduğunda,  $298\text{K}$ 'de  $\Delta G_{\text{a}}^\circ \neq \Delta H_{\text{a}}^\circ - TS^\circ$  olduğunu bulmuştur. Bu yaklaşımdaki hata nedir?

- 17.98 Aşağıdaki tepkimenin  $298\text{K}$ 'deki  $\Delta S_{\text{sis}}$ ,  $\Delta S_{\text{çev}}$  ve  $\Delta S_{\text{evr}}$  değerlerini hesaplayınız.



- 17.99 Bir yaklaşım olarak, proteinlerin doğal (fizyolojik olarak görev yapan) ya da denatüre halde bulunduklarını kabul edebiliriz.





Gerçek bir proteinin denatürasyonunun standart molar entalpi ve entropi değerleri sırasıyla 512 kJ/mol ve 1.60 kJ/K · mol'dür. Bu değerlerin büyüklük ve işaretlerini yorumlayınız ve denatüre hale dönüşme sıcaklığını hesaplayınız.

**17.100** Verilenlerden hangileri hal fonksiyonu değildir:  $S$ ,  $H$ ,  $q$ ,  $w$ ,  $T$ ?

17.101 Aşağıdakilerden hangisi, sistemin entropisinde bir artışa neden olmaz? (a) Aynı sıcaklık ve basınçta iki gazın karıştırılması. (b) Su ve etanolün karıştırılması. (c) Bir pilin bitmesi. (d) Bir gazın genleştirildikten sonra ilk sıcaklığına, basıncına ve hacmine sıkıştırılması.

**17.102** Hidrojenlenme tepkimeleri (örneğin, gıda endüstrisinde  $C=C$  bağlarının  $C-C$  bağlarına dönüştürülmesi işlemi) Ni ve Pt gibi geçiş metali katalizörünün kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlemin ilk basamağı hidrojen gazının metal yüzeyinde adsorplanması ya da tutunmasıdır. Hidrojen gazı Ni metali yüzeyinde adsorplandığında  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$ 'nin işaretleri ne olur?

17.103 Aşağıdakiler için ayrıntılı örnekler verip açıklayınız: (a) termodinamik açıdan istemli olay, (b) termodinamiğin birinci yasasına aykırı olay, (c) termodinamiğin ikinci yasasına aykırı olay, (d) tersinir olmayan olay, (e) dengedeki olay.

**17.104** 0 K'de, karbon monoksit kristalinin entropisi sıfır olmayıp, artık entropi denilen 4.2 J/K · mol değerine sahiptir. Termodinamiğin üçüncü yasasına göre bunun anlamı, CO moleküllerinin oluşturduğu kristal ideal değildir. (a) Kristal yapıdaki düzenleme tamamen gelişigüzel ise, artık entropi ne olurdu? (b) 4.2 J/K · mol değeri ile (a) için bulduğunuz değer arasındaki farkı yorumlayınız. [İpucu: CO moleküllerinin iki farklı düzenlenme olasılığının olduğunu varsayınız ve artık entropiyi hesaplamak için (17.1) Eşitliğini kullanınız.]

17.105 Bazen öğrencilerin yatakhanelerinde görülen dağınıklığı, entropi artışı ile ilişkilendiririz. Benzerliği yorumlayınız.

**17.106** Gaz halindeki benzenin standart oluşum entalpisi ve standart entropisi sırasıyla, 82.93 kJ/mol ve 269.2 J/K · mol'dür.



tepkimesi için 25°C'deki  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerlerini hesaplayınız. Yanıtınızı yorumlayınız.

17.107 Kimyada bir çözeltinin standart hali 1 M'dir (Çizelge 17.2'ye bakınız). Bunun anlamı, her çözünen derişimi molarite olarak ifade edilir ve 1 M'a bölünür. Bununla birlikte biyolojik sistemlerde, fizyolojik pH 7 dolayında olduğundan  $H^+$  iyonunun standart hali  $1 \times 10^{-7} M$  olarak tanımlanır. Bu nedenle,  $H^+$  iyonunun katıldığı olaylarda, standart Gibbs serbest

enerjisi, bu iki kabulden dikkate alınmasına göre farklı olur. Dolayısıyla biyolojik sistemlerde  $\Delta G^\circ$  yerine  $\Delta G'^\circ$  kullanacağız ve burada ' işareti biyolojik sistemler için standart Gibbs serbest enerjisi değişimini ifade eder. (a) Aşağıdaki tepkimeyi göz önüne alınız.



$x$  stokiyometrik katsayıdır. (17.13) Eşitliğini kullanarak  $\Delta G^\circ$  ile  $\Delta G'^\circ$  arasındaki ilişkiyi türetiniz. Hangi kabul kullanılırsa kullanılsın, bir süreç için  $\Delta G$  değerinin aynı olduğunu unutmayınız. Türetme işlemi ters tepkime için tekrar yapınız:



(b)  $NAD^+$  ve  $NAD$ , nikotinamid adenin dinükleotid'in yükseltgenmiş ve indirgenmiş iki formu olup metabolik tepkimelerin iki anahtar bileşiğidir.  $NADH$ 'nin yükseltgenmesi için,

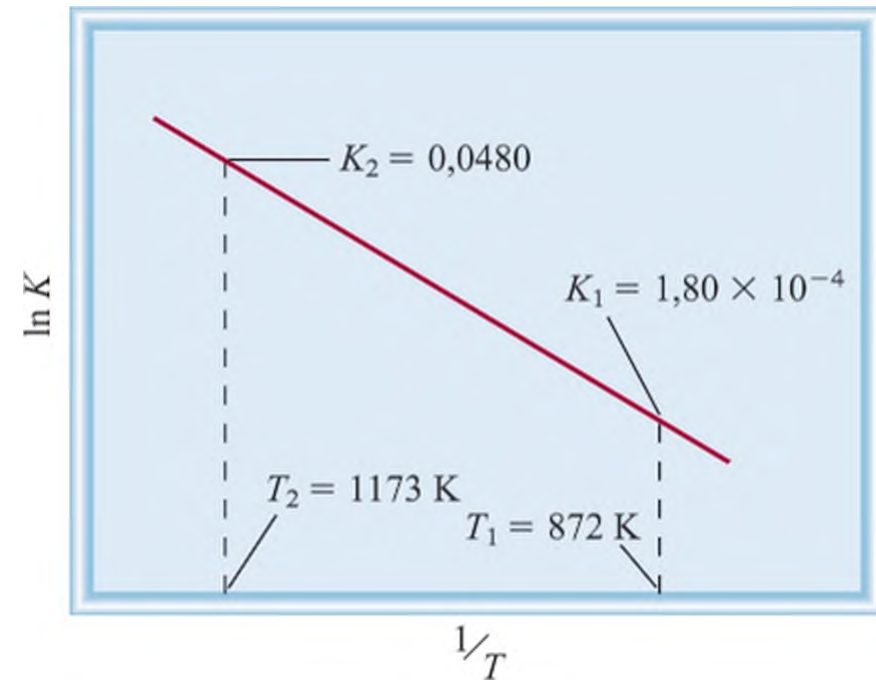


298 K'deki  $\Delta G^\circ$  -21,8 kJ/mol'dür.  $\Delta G'^\circ$  değerini hesaplayınız.  $[NADH] = 1,5 \times 10^{-2} M$ ,  $[H^+] = 3,0 \times 10^{-5} M$ ,  $[NAD] = 4,6 \times 10^{-3} M$  ve  $P_{H_2} = 0,010$  atm ise, kimyasal ve biyolojik kabullerin her ikisini de kullanarak  $\Delta G$  değerini de hesaplayınız.

**17.108** Aşağıdaki diyagram,



tepkimesine ait denge sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Tepkime için 872 K'deki,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerlerini hesaplayınız. (İpucu: Problem 17.51'e bakınız.)



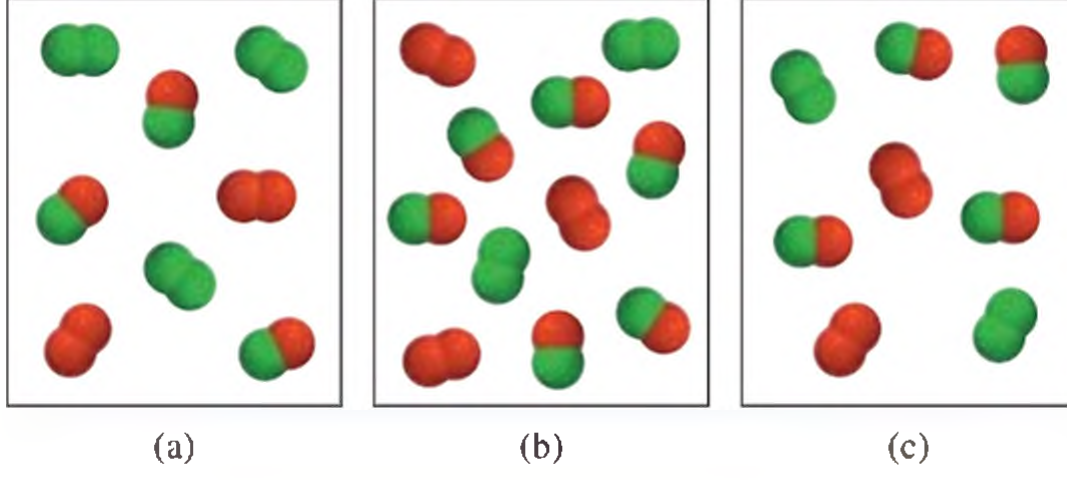
17.109  $A_2$ (yeşil) ile  $B_2$ (kırmızı) arasında, 298 K'de AB oluşturmak üzere gaz fazında yürüten tepkimeyi göz önüne alınız:



(1) Aşağıdaki tepkime karışımlarından hangisi dengededir?

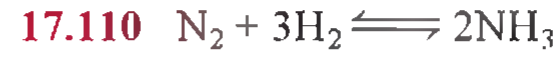
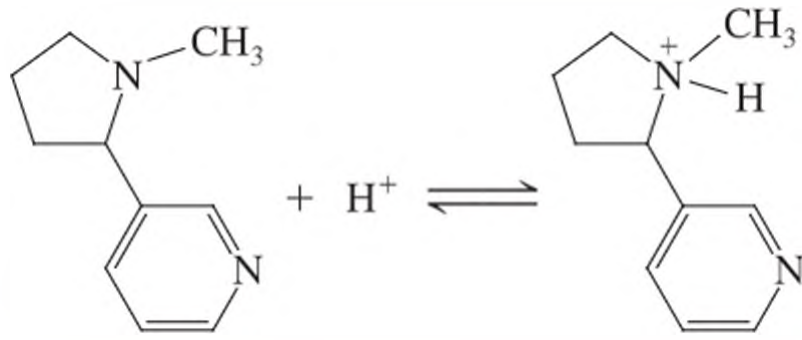
- (2) Aşağıdaki tepkime karışımlarından hangisi negatif  $\Delta G$  değerine sahiptir?  
 (3) Aşağıdaki tepkime karışımlarından hangisi pozitif  $\Delta G$  değerine sahiptir?

Her bir çerçeve içinde gösterilen gazların kısmi basınçları,  $A_2$ ,  $B_2$  ve  $AB$  gazların molekül sayıları ile  $0.10 \text{ atm}$ 'in çarpımına eşittir. Yanıtlarınızı iki anlamlı sayıya yuvarlayınız.



### Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

- 17.112  $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(k)$  tepkimesi oda sıcaklığında istemlidir (Şekil 5.20'ye bakınız). Standart koşullarda, tepkimenin artık istemli olmayacağı sıcaklığı öngörünüz.
- 17.113 Dietil eterin kaynama noktası  $34,6^\circ\text{C}$ 'dir. (a) molar buharlaşma ısısını bulunuz. (b)  $20^\circ\text{C}$ 'deki buhar basıncını bulunuz. (İpucu: Problem 17.48 ve 17.51'e bakınız.)
- 17.114 Nikotin, tütünde bulunan ve sigara içenlerde alışkanlığa neden olan bir bileşiktir. Tütünde bulunan nikotinin çok büyük bir kısmı nötr haldedir ve bunun yaklaşık %90'ı kanda aşağıdaki kimyasal tepkime uyarınca protonlanır. Tepkime için  $\Delta G^\circ$  değerini öngörünüz.



tepkimesi için  $720^\circ\text{C}$ 'deki  $K_p$  değeri  $2,4 \times 10^{-3}$  dir.  $\text{H}_2$  ve  $\text{NH}_3$ 'ün kısmi basınçları sırasıyla  $1,52 \text{ atm}$  ve  $2,1 \times 10^{-2} \text{ atm}$  olduğu koşullarda tepkimenin ileri yönde istemli olması için gerekli  $\text{N}_2$  kısmi basıncı en az ne olmalıdır?

- 17.111 Aşağıdaki çizelgede suyun değişik sıcaklıklardaki iyonlar çarpımı ( $K_{su}$ ) verilmiştir. Suyun iyonlaşmasına ilişkin  $\Delta H^\circ$  değerini grafik yöntemiyle belirleyiniz.

$K_{su}$	$0,113 \times 10^{-14}$	$0,292 \times 10^{-14}$	$1,008 \times 10^{-14}$	$2,917 \times 10^{-14}$	$5,474 \times 10^{-14}$
$t(^{\circ}\text{C})$	0	10	25	40	50

(İpucu: Problem 14.118'e bakınız.)

- 17.115 Şekil 17.1(a)'da gösterilen işlemde, başlangıçtaki dağılıma göre soldaki kaptaki 20 molekülün bulunduğu, son dağılımda ise her iki kaptaki da 10'ar molekülün olduğu koşullar için  $\Delta S$  değerini öngörünüz. *Önemli bilgi:*  $n$  taneciğin, bir kutuda  $r$  tane bulunmak üzere, iki kutu içindeki dağılıma olasılığı ( $C$ ) aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$C(n, r) = \frac{n!}{r!(n-r)!}$$

Burada,  $n!$  (" $n$  faktöriyel")  $= 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times n$ , ve  $0!$ 'in değeri 1 olarak tanımlanır.

- 17.116  $\text{H}_2(g)$  ve  $\text{O}_2(g)$  elementlerinden  $\text{H}-\text{O}_n-\text{H}(g)$  oluşumu, hangi seride ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) istemsiz hale gelir.

### Aıştırma Cevapları

- 17.1(a) Entropi azalır, (b) entropi azalır, (c) entropi artar, (d) entropi artar. 17.2(a)  $-173,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ , (b)  $-139,8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ , (c)  $215,3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  17.3(a)  $\Delta S > 0$ , (b)  $\Delta S < 0$ , (c)  $\Delta S \approx 0$ . 17.4 (a)  $-106,4 \text{ kJ/mol}$ ,

- (b)  $-2935,0 \text{ kJ/mol}$ . 17.5  $\Delta S_{\text{eri}} = 16 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ;  $\Delta S_{\text{bulu}} = 72 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ . 17.6  $2 \times 10^{57}$ . 17.7  $33 \text{ kJ/mol}$ . 17.8  $\Delta G = -1,0 \text{ kJ/mol}$ ; yön soldan sağa doğrudur.



# Elektrokimya



Michael Faraday laboratuvarında çalışırken. Faraday ondokuzuncu yüzyılın en büyük deneyci bilim insanı olarak bilinir.

## Bölüm Başlıkları

- 18.1** Redoks Tepkimeleri
- 18.2** Galvanik Hücreler
- 18.3** Standart İndirgenme Potansiyelleri
- 18.4** Redoks Tepkimelerinin Termodinamiği
- 18.5** Hücrenin Emk'ine Derişimin Etkisi
- 18.6** Piller
- 18.7** Korozyon
- 18.8** Elektroliz

## Toplu Bakış

- Konuya redoks tepkimelerini gözden geçirip ve bu işlemlerde redoks tepkimelerinin nasıl eşitleneceğini öğrenerek başlayacağız (18.1)
- Sonra, galvanik hücrelerin esaslarını öğreneceğiz. (18.2)
- Referans elektrot olarak standart hidrojen elektrodunu temel alarak, standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesini öğreneceğiz. Bu potansiyelleri bir hücrenin elektromotor kuvvetinin (emk) hesaplanmasında ve bir hücre tepkimesinin istemliliğinin belirlenmesinde kullanacağız. Bir hücrenin emk'i ile standart Gibbs serbest enerji değişimini ve hücre tepkimesinin denge sabiti arasındaki ilişkiyi öğreneceğiz. (18.3 ve 18.4)
- Nemst eşitliğini kullanarak, standart olmayan koşullardaki bir hücrenin emk'nin nasıl hesaplanabileceğini öğreneceğiz. (18.5)
- Çok bilinen bazı pilleri inceleyeceğiz, yakıt hücrelerinin nasıl çalıştığını göreceğiz (18.6)
- Daha sonra istemli bir elektrokimyasal işlem olan "korozyon" olayını ve korozyonu önleme yollarını öğreneceğiz (18.7)
- Son olarak, istemsiz elektrokimyasal işlemleri yani "elektroliz" işlemini ve elektrolitik işlemlerden nicel hesaplamaları öğreneceğiz. (18.8)

**U**ygulamada en anlamlı olan ve muazzam uygulama alanına sahip enerji şekli, elektrik enerjisidir. Günümlümüzün teknoloji toplumunda elektrik, elektrik şirketleri, piller olmadan bir tek günün bile geçirilmesi hayal edilemez. Kimyanın, elektrik enerjisi ile kimyasal enerjinin birbirine dönüştürülmesi ile ilgili çalışma alanına, elektrokimya denir.

Elektrokimyasal işlemler, istemli tepkimelerin elektrik enerjisine dönüşmesiyle ve enerji açığa çıkması ya da istemsiz tepkimelerin yürütülmesi için elektrik enerjisi kullanımı sırasında gerçekleşen redoks tepkimelerini içermektedirler. Elektrik enerjisi kullanımı ile istemsiz tepkimelerin yürütülmesi, elektroliz işlemi olarak adlandırılmaktadır.

Bu bölüm, galvanik hücrelerin uygulamalarını ve temel ilkelerini, elektrokimyasal tepkimelerin termodinamiğini, ve korozyonun nedenleri ile korozyonun elektrokimyasal olarak önlenmesini ele almaktadır. Ayrıca, bazı basit elektrolitik işlemler ve elektroliz ile ilgili nicel hesaplamalar da ele alınacaktır.

## 18.1 Redoks (Yükseltgenme–İndirgenme) Tepkimeleri

**Elektrokimya.** elektrik ve kimyasal enerji arasındaki dönüşimleri inceleyen bir kimya dalıdır. Elektrokimyasal işlemler, istemli bir tepkimeyle açığa çıkan enerjinin elektrige dönüştürüldüğü veya istemsiz bir tepkimenin gerçekleşmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı tepkimelerdir. Redoks tepkimeleri Bölüm 4’de açıklanmasına rağmen bazı temel kavramları gözden geçirmede yarar vardır.

Redoks tepkimelerinde elektronlar bir maddeden diğerine aktarılırlar. Aşağıda verilen magnezyum metalı ile hidroklorik asit arasındaki tepkime, redoks tepkimesine bir örnektir.



Yükseltgenme basamaklarının belirlenmesiyle ilgili kurallar Kesim 4.4’de verilmiştir.

Elementlerin üstlerinde verilen sayıların yükseltgenme basamakları olduğunu hatırlayalım. Yükseltgenme sırasında elektron kaybeden elementin yükseltgenme basamağı artar. İndirgenmede ise elektron alan elementin yükseltgenme basamağı azalır. İncelenen tepkimede Mg metalı yükseltgenmiş,  $\text{H}^+$  iyonları indirgenmiş,  $\text{Cl}^-$  iyonları ise değişmeden kalmıştır.

### Redoks Eşitliklerinin Denkleştirilmesi

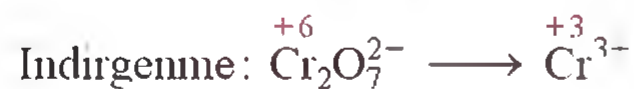
Yukarıdaki gibi bir redoks tepkimesini denkleştirmek oldukça kolaydır. Ancak, laboratuvarında çalışırken, genelde kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) ve sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) gibi yükseltgeyici anyonlar için daha karmaşık redoks tepkimeleriyle karşılaşırız. Kesim 3.7’de verilen yöntemi kullanarak herhangi bir redoks eşitliğini denkleştirebiliriz. Ancak redoks tepkimeleri elektron transfer basamakları dikkate alınarak daha basit yöntemlerle de denkleştirilebilir. Burada *iyon – elektron yöntemi* denilen böyle bir yöntemi ele alacağız. Bu yaklaşımda toplam tepkime, biri yükseltgenme, diğeri indirgenme olmak üzere iki yarı tepkimeye ayrılır. Bu iki yarı tepkime ayrı ayrı denkleştirilir ve toplanarak denkleştirilmiş toplam eşitlik elde edilir.

Örneğin asidik ortamda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonunun dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ile yükseltgenmesine ait redoks tepkimesini ele alalım. Bu tepkimede  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  iyonları  $\text{Cr}^{3+}$  iyonlarına indirgenir. Aşağıda özetlenen basamaklar redoks tepkimelerinin denkleştirilmesinde fayda sağlamaktadır.

**Basamak 1:** Tepkime için iyonik halde denkleşmemiş eşitlik yazılır:



**Basamak 2:** Eşitlik iki yarı tepkimeye ayrılır:

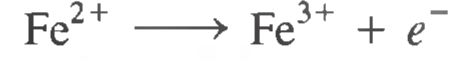




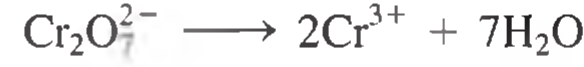
Bir yükseltgenme yarı tepkimesinde elektronlar ürünler tarafında, bir indirgenme tepkimesinde ise tepkenler tarafında yer alırlar.

**Basamak 3:** Her bir yarı tepkime atom sayıları, türleri ve yükleri açısından denkleştirilir. Asidik ortamlardaki tepkimelerde,  $H_2O$  eklenerek O atomları,  $H^+$  eklenerek de H atomları denkleştirilir.

**Yükseltgenme yarı-tepkimesi:** Atom sayıları her iki tarafta da aynıdır. Yüklerin eşit olması için okun sağ tarafına bir elektron eklenir.



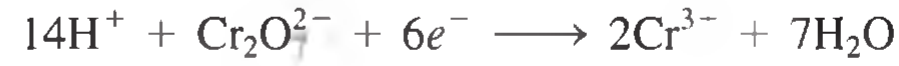
**İndirgenme yarı-tepkimesi:** Tepkime asidik ortamda gerçekleştiğinden O atomlarını eşitlemek için okun sağ tarafına yedi  $H_2O$  molekülü eklenir.



H atomlarını eşitlemek için de sol tarafa 14  $H^+$  eklenir.

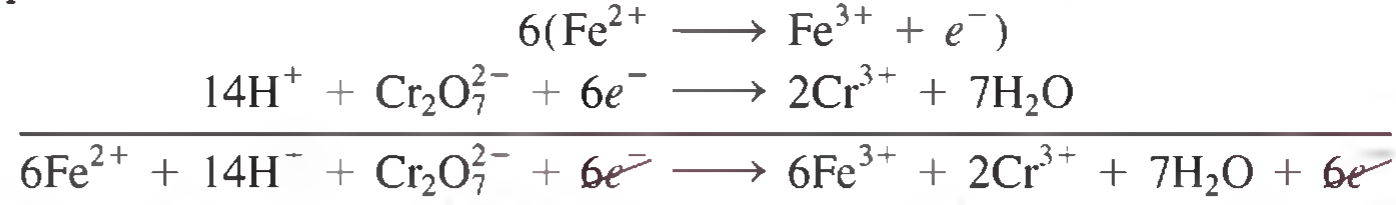


Yukarıdaki tepkimede sol tarafta 12 artı yük, sağ tarafta ise altı artı yük vardır. Sol tarafa altı elektron eklenerek yükler eşitlenir.



**Basamak 4:** İki yarı tepkime toplanır ve son eşitlik kontrol edilir. Her iki taraftaki elektron sayılarının eşit olması gerekir. Eğer yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimelerindeki elektron sayıları farklı ise, yarı tepkimelerden biri veya ikisi uygun sayılarla çarpılarak elektron sayıları eşitlenir.

Örneğimizde yükseltgenme yarı tepkimesinde sadece bir elektron, indirgenme yarı tepkimesinde ise altı elektron vardır: bu nedenle yükseltgenme yarı tepkimesi 6 ile çarpılır.



Her iki taraftaki elektronlar birbirini götürür ve denkleştirilmiş net iyonik eşitlik belirlenir.



**Basamak 5:** Eşitliğin her iki tarafındaki atom türleri, sayıları ve yüklerin eşitliği kontrol edilerek işlem doğrulanır.

Son kontrol eşitliğin “atom” ve “elektriksel” denklığı için yapılır.

Bazik ortamdaki redoks tepkimeleri için; asidik ortamda yürüten tepkimeye benzer şekilde basamak 4’e kadar yapılan işlemler aynen uygulanır. Daha sonra eşitliğin her iki tarafına her  $H^+$  iyonu için eşit sayıda  $OH^-$  iyonu eklenir.  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları eşitliğin aynı tarafında olduğunda birleştirilerek  $H_2O$  şeklinde yazılır. Bu işlem Örnek 18.1’de gösterilmiştir.

### Örnek 18.1

Bazik çözeltide iyodür iyonu ( $I^-$ ) permanganat iyonu ( $MnO_4^-$ ) ile yükseltgenmekte, iyot molekülü ( $I_2$ ) ve mangan (IV) oksit ( $MnO_2$ ) oluşmaktadır. Denkleşmiş iyonik eşitliği yazınız.

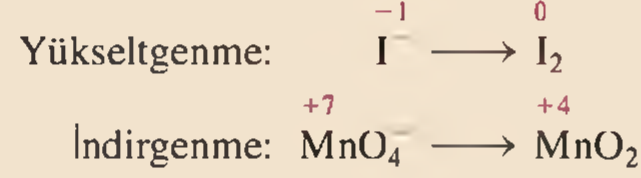
(Devamı)

**İzlenecek Yol** Redoks eşitliklerinin denkleştirilmesinde yukarıda anlatılan işlemler yapılır.

**Çözüm** *Adım 1:* Denkleşmemiş eşitlik:



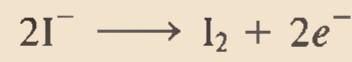
*Adım 2:* İki yarı tepkime



*Adım 3:* Her bir yarı tepkimenin atom sayıları, türleri ve yükleri denkleştirilir.



Yükseltgenme yarı tepkimesi: Önce I atomları eşitlenir.



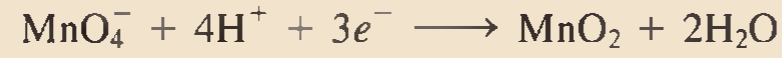
İndirgenme yarı tepkimesi: O atomlarını eşitlemek için eşitliğin sağ tarafına iki  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü eklenir.



H atomlarını eşitlemek için sol tarafa dört  $\text{H}^+$  iyonu eklenir.

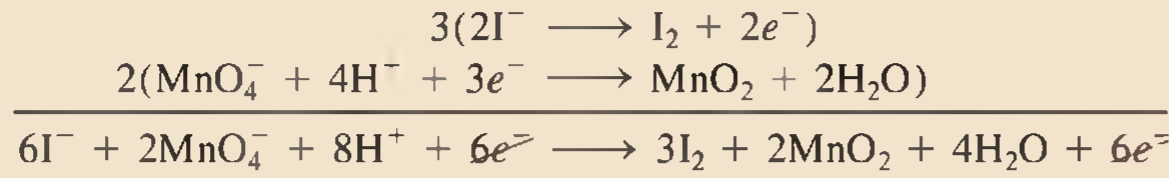


Sol tarafta üç artı yük vardır. yükleri eşitlemek için bu tarafa üç elektron eklenir.



*Adım 4:* Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri toplanarak toplam tepkime yazılır.

Elektron sayılarını eşitlemek için yükseltgenme yarı tepkimesi 3, indirgenme yarı tepkimesi 2 ile çarpılır.



Her iki taraftaki elektronlar birbirini götürür ve denkleştirilmiş net iyonik eşitlik bulunur.



Bu asidik ortamda denkleştirilmiş bir eşitliktir. Ancak tepkime bazik ortamda olduğundan eşitliğin her iki tarafına her  $\text{H}^+$  atomuna eşit sayıda  $\text{OH}^-$  iyonu eklenir.



Sonuç olarak  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının su oluşturmak üzere birleştirilmesiyle ve eşitliğin her iki tarafındaki  $\text{H}_2\text{O}$ 'lar sadeleştirildiğinde,



eşitliği elde edilir.

(Devamı)



Berzer problemler: 18.1, 18.2.

*Adım 5:* Son kontrol, eşitliğin hem atom sayıları hemde yük bakımından denk olduğunu göstermektedir.

**Alıştırma** Aşağıdaki eşitliği asidik ortamda iyon–elektron yöntemiyle denkleştiriniz.



## 18.2 Galvanik Hücreler

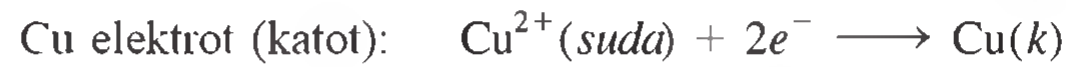
Kesim 4.4’de  $\text{CuSO}_4$  çözeltisine bir çinko metali parçasının daldırılmasında Zn yükseltgenerek  $\text{Zn}^{2+}$  haline geçerken  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının metalik bakıra indirgendiği gösterilmişti.



Elektronlar çözeltide indirgen madde olan Zn’dan yükselten madde olan  $\text{Cu}^{2+}$  ya doğrudan aktarılırlar. Ancak yükseltgen reaktif ile indirgen reaktif fiziksel olarak ayrılırsa, elektronların transferi dış iletken ortam yoluyla (bir metal tel) gerçekleşebilir. Tepkime ilerledikçe elektronlar sabit bir akışa ulaşırlar ve böylece elektrik üretimi gerçekleşir. Başka bir deyişle, örneğin bir elektrik motorunun çalışması için elektriksel bir iş oluşturur.

İstemli bir tepkimenin kullanıldığı deneysel düzeneğe **galvanik hücre** veya **voltaik hücre** adı verilir. Bu düzeneği ilk olarak İtalyan bilim adamları Luigi Galvani ve Alessandro Volta kurduğundan, galvanik hücre veya voltaik hücre adı verilmiştir. Şekil 18.1’de bir galvanik hücrenin temel bileşenleri görülmektedir. Burada, çinko çubuk  $\text{ZnSO}_4$  çözeltisine, bakır çubuk ise  $\text{CuSO}_4$  çözeltisine daldırılmıştır. Hücrenin çalışma ilkesi Zn’nun  $\text{Zn}^{2+}$  ye yükseltgenmesi ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının Cu metaline indirgenmesidir. Bu olay dış bağlantı teli aracılığıyla elektronların aktarıldığı istemli bir değişimdir. Çinko ve bakır çubuklar **elektrot** olarak adlandırılır. Zn ve Cu elektrotlar ile  $\text{ZnSO}_4$  ve  $\text{CuSO}_4$  çözeltilerinin kullanıldığı bu özel düzenek, Daniell hücresi (pili) olarak adlandırılır. Bir galvanik hücrede tanım gereği **anot yükseltgenmenin olduğu, katot ise indirgenmenin olduğu** elektrottur.

Bir Daniell hücresinde, **yarı tepkimeler**, yani elektrotlardaki **yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri** şöyledir:



Her iki çözelti birbirinden ayrılmadığında,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının doğrudan çinko çubukla tepkime vereceğini unutmayınız:



Bu durumda kullanılabilir bir elektriksel iş elde edilemeyecektir.

Kasyon ve anyonların bir elektrot bölmesinden diğer elektrot bölmesine aktararak elektrik devresinin tamamlanması için, her iki kapta bulunan çözelti iletken bir ortamla birbirine bağlanırlar. Bu iletken ortamı sağlayan düzeneğe **tuz köprüsü** denir. Tuz köprüsü, en basit haliyle ters çevrilmiş bir U tüpüne KCl veya  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gibi çözeltiler konularak hazırlanır. Bu çözeltiler iyonlarla ve elektrotlarla etkileşmeyen inert elektrolitlerdir. (Şekil 18.1’e bakınız). Net tepkime ile verilen redoks tepkimesi süresince, elektronlar bir iletken telden geçerek, anotta (Zn elektrot) katoda (Cu elektrot) doğru aktarılırlar. Anotta Zn,  $\text{Zn}^{2+}$  ye yükseltgenir. Katotta  $\text{Cu}^{2+}$  Cu’a indirgenir.

Animasyon  
Galvanik Hücreler

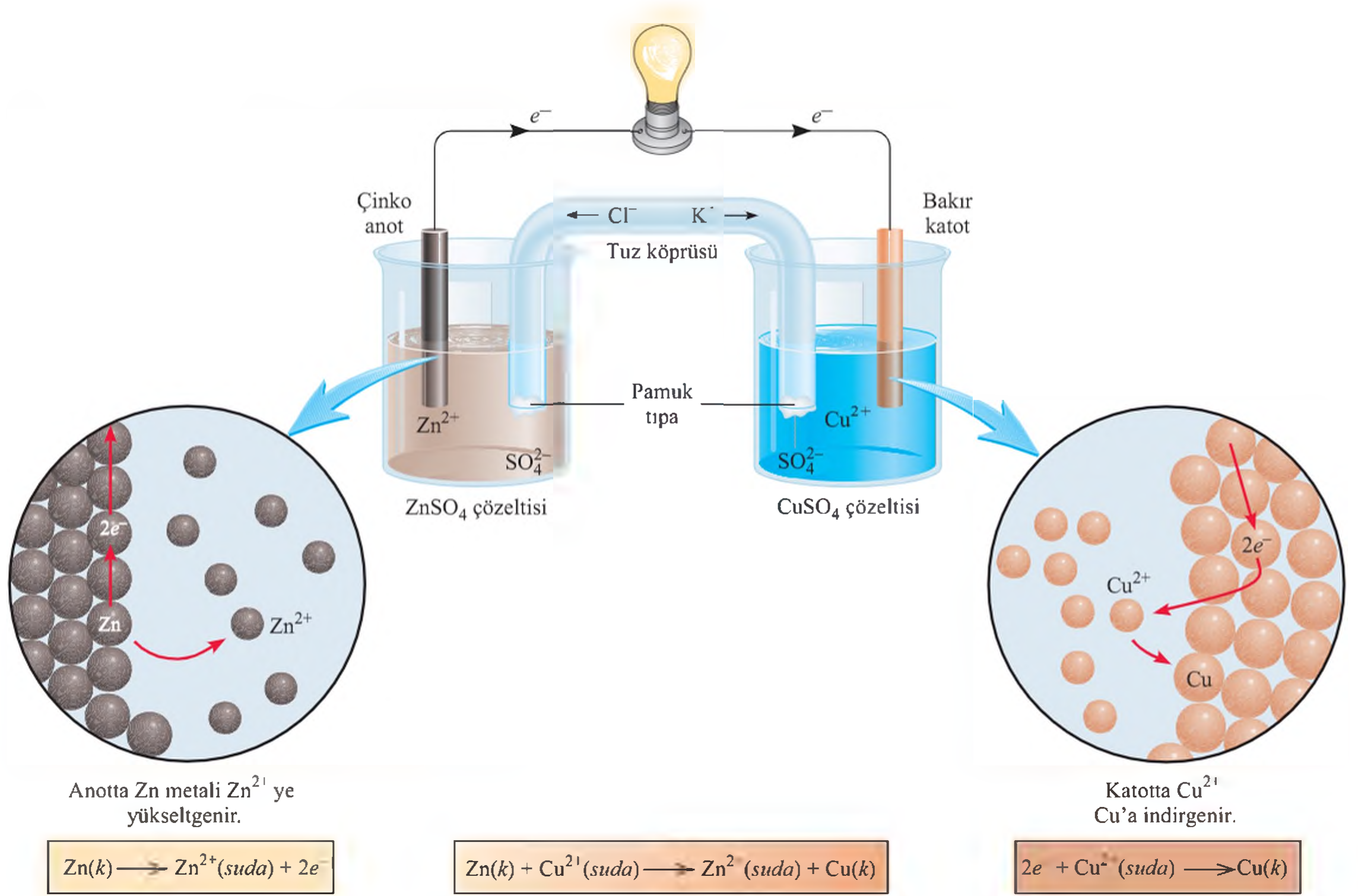
Animasyon  
Bir Voltaik Hücreden Akım Eldesi

Animasyon  
Cu/Zn Voltaik Hücresi

Alfabetik olarak anot katottan önce, oksidasyon (yükseltgenme) ise redüksiyondan (indirgenme) önce gelir. Buna göre anot yükseltgenmenin olduğu yerdir, katot ise indirgenmenin olduğu yerdir.

Yarı hücre tepkimeleri, daha önce anlatılan yarı tepkimelere berzerdir.

Animasyon  
Voltaik Hücrelerin Çalışması



**Şekil 18.1** Bir galvanik hücre. KCl içeren tuz köprüsü ters çevrilmiş U tüpü ile gösterilmiştir. Tuz köprüsü iki çözelti arasındaki iletkenliği sağlar. U şeklindeki tüpün iki açık ucu, pamukla sıkıca tıkanır. Bu tıkaçlar KCl çözeltisinin kaplara akmasını önlerken, aynı zamanda anyonlarla katyonların geçişine de izin verir. Elektronlar dış devreden, Zn elektrottan(anot) Cu elektroda(katot) doğru akarlar.

Çözeltideki katyonlar ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$ ) katoda doğru hareket ederken anyonlar ( $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{Cl}^-$ ) anoda doğru hareket ederler. İki çözeltiyi birbirine bağlayan tuz köprüsü olmasaydı, anot bölmesinde artı yük birikmesi ( $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarına bağlı olarak) ve katot bölmesinde eksi yük birikmesi ( $\text{Cu}^{2+}$  iyonları Cu'a indirgendiğinden) olacaktı ve bu nedenle hücrenin çalışması mümkün olmayacaktı.

Elektrotlar arasında elektriksel potansiyel enerji farkı olduğundan, elektrik akımı anottan katoda doğru olacaktır. Elektrik akımının bu akışı, yerçekimindeki potansiyel enerji farkından dolayı bir şelaledeki suyun yukarıdan aşağıya doğru akışına veya bir gazın yüksek basınçlı bölgeden düşük basınçlı bölgeye doğru akışına benzetilebilir. Deneysel olarak, *anot ve katot arasındaki elektriksel potansiyel farkı* bir voltmetre ile ölçülebilir (Şekil 18.2). Bir galvanik hücrenin elektrotları arasındaki bu voltaja **hücre gerilimi** veya **hücre potansiyeli** denir. Hücre potansiyeli terimi için kullanılan bir başka terim ise, gerçekte kuvvet değil voltaj ölçülmesine rağmen kullanılmakta olan **elektromotor kuvvet** tır(emk). Daha sonra göreceğimiz gibi, bir hücrenin gerilimi sadece elektrotların cinsine ve hücredeki iyonlara değil, bu iyonların derişimine ve hücrenin sıcaklığına da bağlıdır.

Galvanik hücreleri göstermek için **hücre şeması** kullanılır. Şekil 18.1'de gösterilen Daniell hücresi için,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının derişimleri 1 M alınarak, hücre şeması şöyle gösterilebilir:





**Şekil 18.2** Şekil 18.1'deki galvanik pilin pratik düzeneği. U tüpü (tuz köprüsü) iki beher arasındaki bağlantıyı sağlar. 25°C'da  $\text{ZnSO}_4$  ve  $\text{CuSO}_4$  derişimleri 1 molar (1 M) olduğunda pil gerilimi 1,10 V olarak ölçülür. Potansiyel ölçümü sırasında elektrotlar arasında akım akmaz.



Burada tek dikey çizgi faz sınırını gösterir. Örneğin çinko elektrot bir katıdır ve çözeltide  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları bulunur ( $\text{ZnSO}_4$ ). Buna göre, Zn ve  $\text{Zn}^{2+}$  arasındaki tek çizgi katı elektrot ile çözelti faz sınırını gösterir. Çift dik çizgi tuz köprüsünü gösterir. Hücre şeması gösteriminde genel olarak anot önce yazılır, yani çift çizginin solunda yer alır. Diğer bileşenler anottan katoda doğru giderken sırayla verilirler.

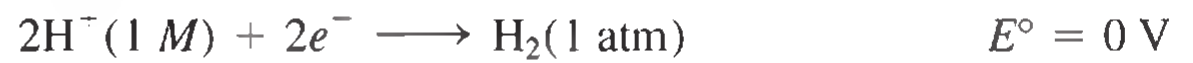
### 18.3 Standart İndirgenme Potansiyelleri

25°C'de  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının derişimleri 1 M olarak alınırsa, Daniell hücresinin (pilinin) gerilimi ya da emk'i 1,10 V olarak bulunur (Şekil 18.2). Bu gerilim doğrudan redoks tepkimesiyle ilgili olmalıdır, fakat nasıl? Toplam hücre tepkimesi iki yarı hücre tepkimesinin toplamı olarak düşünülebilir. Hücrenin ölçülen emk'i Zn ve Cu elektrotlardaki elektriksel potansiyellerin toplamıdır. Bu elektrot potansiyellerinden biri bilinirse, bu değer 1,10 V'tan çıkarılarak diğeri bulunabilir. Tek bir elektrodun potansiyeli ölçülemez, fakat özel bir elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilerek diğerelektrotların göreceli potansiyelleri buna göre belirlenebilir. Şekil 18.3'de gösterilen hidrojen elektrot bu amaçla, karşılaştırma elektrodu veya referans elektrot olarak kullanılır. Bu elektrotta 25°C'de hidrojen gazı hidroklorik asit çözeltisine kabarcıklar halinde gönderilir. Platin elektrodun iki işlevi vardır. Birincisi, üzerinde hidrojen moleküllerinin ayrıştığı yüzey olarak işlev görür;



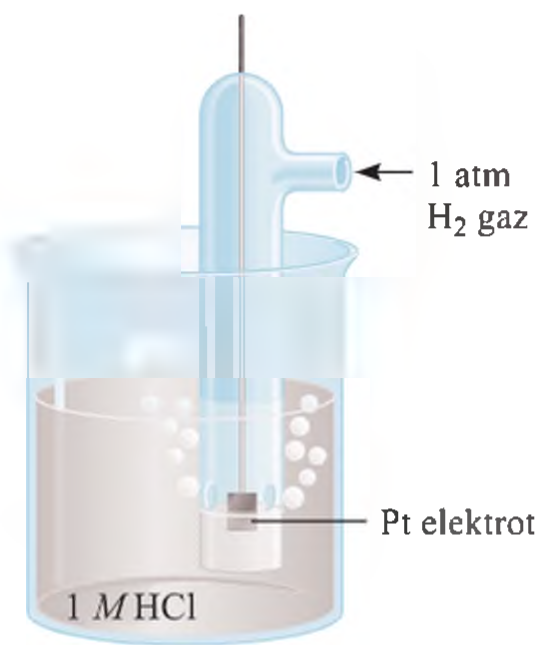
İkincisi, dış devreye elektrik iletimini sağlayan bir iletken olarak işlev görür.

Standart koşullarda ( $\text{H}_2$  gazının basıncı 1 atm ve HCl çözeltisinin derişimi 1 M olduğunda; Çizelge 17.2'ye bakınız) 25°C'de  $\text{H}^+$  iyonunun indirgenme potansiyeli tam sıfır kabul edilir.

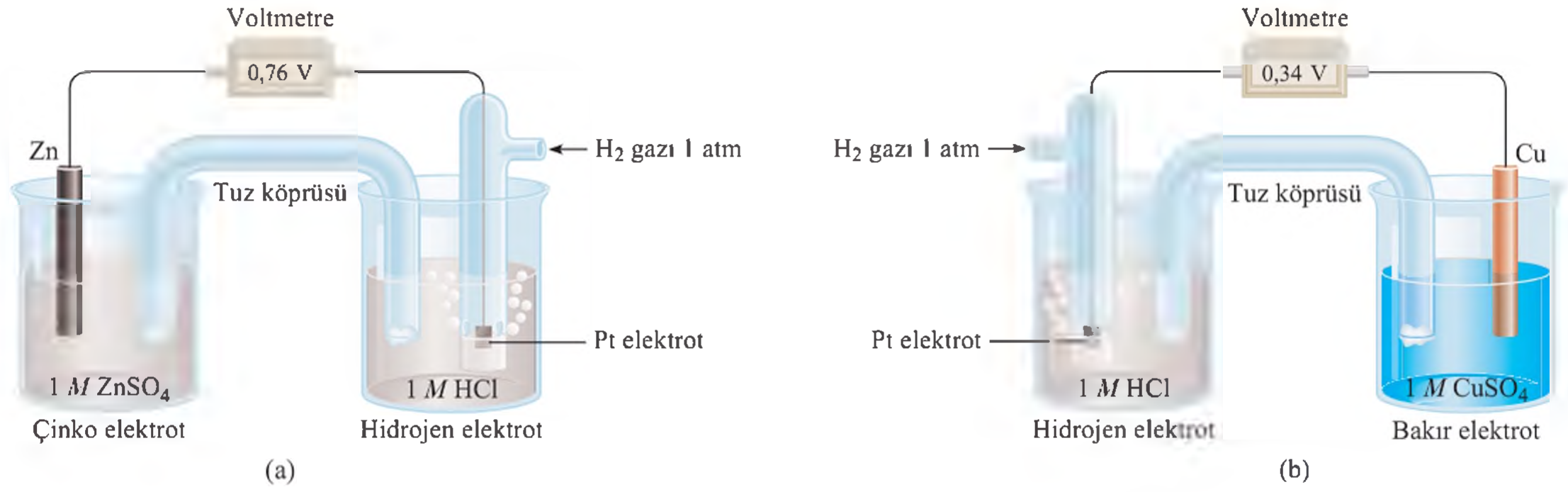


Üst indis“0” standart hal koşulunu gösterir ve  $E^\circ$  standart indirgenme potansiyeli olarak tanımlanır. Standart indirgenme potansiyeli, bütün gazlar 1 atm basınçta ve çözeltiler 1 M olduğunda belirtilen elektrotta indirgenme tepkimesine ait gerilimdir. Böylece, hidrojen elektrodun standart indirgenme potansiyeli, sıfır olarak tanımlanır. Hidrojen elektrot, standart hidrojen elektrod(SHE) olarak adlandırılır.

Elektrot potansiyelinin ölçümü için rasgele bir başvuru noktası seçilmesi, okyanus yüzeyinin yükseklik için başvuru noktası olarak seçilmesi, ve buraya sıfır rakım denilerek, tüm kara yükselti veya alçaltılarının buna göre belirlenmesi ile benzeştir.

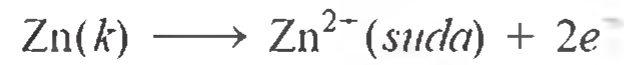


**Şekil 18.3** Standart koşullarda çalışan hidrojen elektrot. 1 M HCl çözeltisine 1 atm basınçta hidrojen gazı kabarcıklar halinde gönderilir. Platin elektrot hidrojen elektrodun bir elemanıdır.

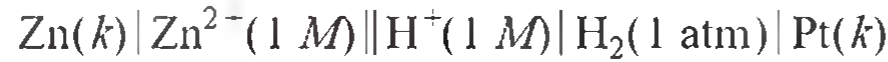


**Şekil 18.4** (a) Çinko elektrot ve hidrojen elektrottan oluşan bir hücre. (b) Bakır elektrot ve hidrojen elektrottan oluşan bir hücre. Her iki hücre standart hal koşullarında çalışmaktadır. (a)'da SHE katot olarak işlev görmektedir. (b)'de SHE anot olarak işlev görmektedir.

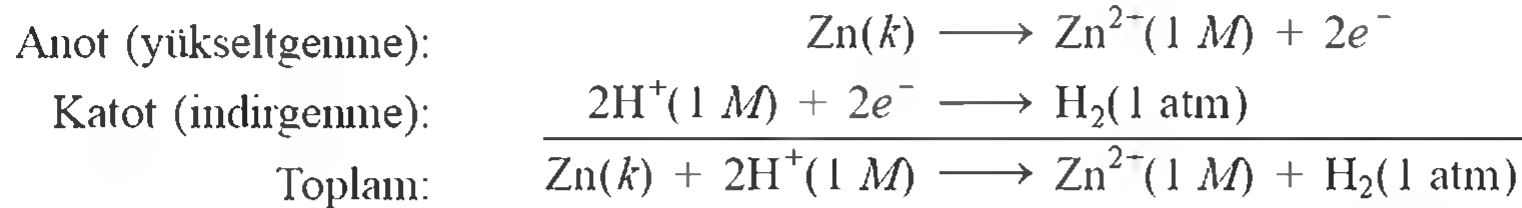
SHE diğer elektrotların potansiyellerini ölçmede kullanılabilir. Örneğin Şekil 18.4 (a) çinko elektrot ve SHE'den oluşan bir galvanik hücreyi göstermektedir. Bu durumda çinko elektrot anot, SHE ise katottur. Hücre çalışırken çinko elektrodun kütlesinin azalması, yükseltgenme tepkimesiyle çinkonun çözeltiye geçmesindendir.



Hücre şeması şöyledir:



Daha önce de belirtildiği gibi, Pt elektrot üzerinde indirgenmenin gerçekleşebileceği bir yüzey sağlar. Bütün tepkenler standart koşullarda ( $\text{H}_2$  basıncı 1 atm,  $\text{H}^{+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları 1 M derişimde) iken  $25^{\circ}\text{C}$ 'de hücrenin elektromotor kuvveti emk, 0,76 V'dur. Yarı hücre tepkimeleri ise şöyledir:



Kabul gereği, hücrenin **standart emk'i** yani  $E_{\text{hücre}}^{\circ}$  değeri katotun standart elektrot potansiyeli ile anodun standart elektrot potansiyelinin farkı olarak aşağıdaki gibi verilir.

$$E_{\text{hücre}}^{\circ} = E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \quad (18.1)$$

Burada  $E_{\text{katot}}^{\circ}$  ve  $E_{\text{anot}}^{\circ}$  elektrotların standart indirgenme potansiyelleridir. Zn – SHE hücrelerinin  $E_{\text{hücre}}^{\circ}$  potansiyelini şöyle yazarız.

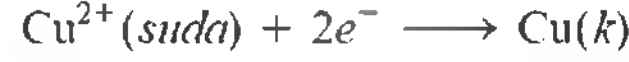
$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^{\circ} &= E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ 0,76 \text{ V} &= 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \end{aligned}$$

$\text{H}^{+}/\text{H}_2$  alt indisi ve  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  alt indisi sırasıyla " $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$  ve  $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$ " anlamına gelir. Böylece,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ 'nin standart indirgenme potansiyeli  $-0,76\text{V}$ 'dur.

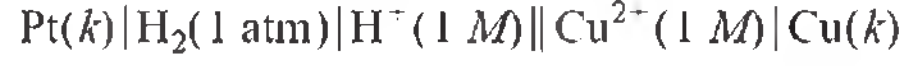
Benzer şekilde, bakırın standart elektrot potansiyeli de, bakır elektrot ve SHE içeren bir hücre kullanılarak [Şekil 18.4(b)] belirlenebilir. Bu durumda bakır elektrot



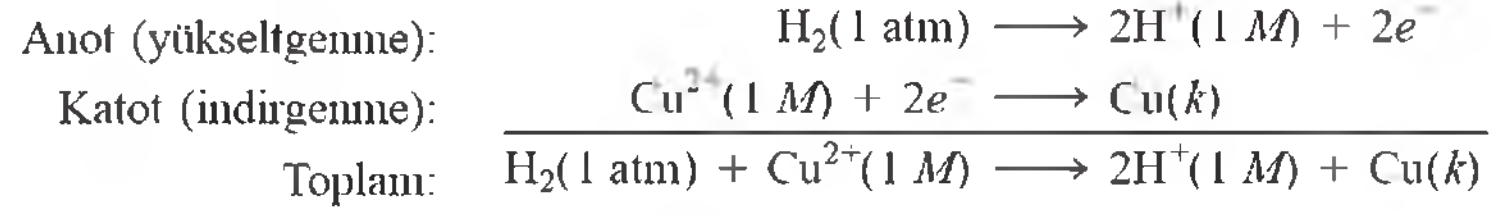
katottur; çünkü aşağıdaki indirgenme tepkimesinden de görüleceği gibi, hücrenin çalışması sırasında bu elektrotun kütlesi artar.



Hücre şeması şöyledir:



Yarı hücre tepkimeleri:

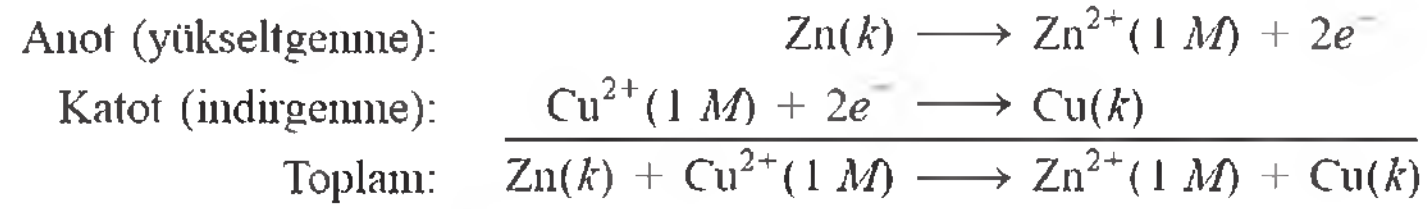


Standart koşullarda ve 25°C'de hücrenin emk'i 0,34 V olarak ölçülür.

$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^{\circ} &= E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \\ 0,34 \text{ V} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0 \end{aligned}$$

Buna göre bakırın standart indirgenme potansiyeli,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$ 'tur ve alt indis,  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ , tepkimesini gösterir.

Şimdi, Şekil 18.1'de verilen Daniell hücresi için aşağıdakileri yazabiliriz.



Hücrenin emk değeri yani,  $E_{\text{hücre}}^{\circ}$  şöyle hesaplanır:

$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^{\circ} &= E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) \\ &= 1,10 \text{ V} \end{aligned}$$

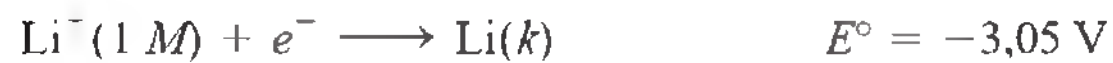
Redoks tepkimesinin yönünü öngörmek için  $E^{\circ}$  m işaretini  $\Delta G^{\circ}$  (s. 795) değerini bulmakta kullanabiliriz. Buna göre,  $E^{\circ}$  m pozitif olması, redoks tepkimesinin dengede daha çok ürün oluşturacak yönde yürüdüğünü gösterir. Tersine  $E^{\circ}$  m negatif olması ise dengede ürünlerden çok tepkenlerin oluşacağını gösterir.  $E_{\text{hücre}}^{\circ}$ ,  $\Delta G^{\circ}$  ve  $K$  arasındaki bağımlılar bu bölümde daha sonra açıklanacaktır.

Çizelge 18.1'de bazı yarı hücre tepkimelerinin standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir. Bilindiği gibi SHE için  $E^{\circ}$  değeri 0,00V olarak tanımlanmıştır. SHE'nin altında standart indirgenme potansiyelleri eksi yönde artarken, SHE'nin üzerinde standart indirgenme potansiyelleri artı yönde artar. Hesaplama yaparken çizelge ile ilgili aşağıdaki noktaları bilmek gerekir:

1.  $E^{\circ}$  değerleri tepkimenin yazıldığı gibi ileri yönde (soldan sağa) yürüdüğü yarı hücre tepkimelerini gösterir.
2.  $E^{\circ}$  m değeri ne kadar pozitif ise maddenin indirgenme eğilimi de o kadar büyüktür. Örneğin, aşağıdaki yarı hücre tepkimesinin  $E^{\circ}$  değeri,



bütün yarı-hücre tepkimeleri arasında en yüksek pozitif değere sahiptir. Bu nedenle de indirgenme eğilimi en yüksek olan  $\text{F}_2$  en kuvvetli yükseltgen maddedir. Diğer uçta yer alan bir tepkime ise



Şekil 4.16'daki aktiflik serileri, Çizelge 18.1'de verilenlere dayanır.

**Çizelge 18.1** 25°C'de Standart İndirgeme Potansiyelleri\*

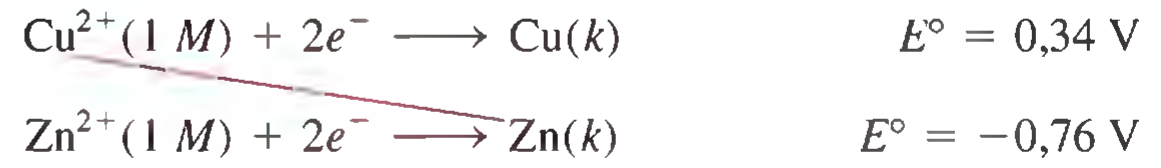
Yarı hücre tepkimesi	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}(\text{suda})$	+2,87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{Co}^{3+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{suda})$	+1,82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{suda}) + 2\text{H}^{+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{PbO}_2(\text{k}) + 4\text{H}^{+}(\text{suda}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{Ce}^{4+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{suda})$	+1,61
$\text{MnO}_4^{-}(\text{suda}) + 8\text{H}^{+}(\text{suda}) + 5\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{suda}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Au}^{3+}(\text{suda}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{suda})$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{suda}) + 14\text{H}^{+}(\text{suda}) + 6\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{suda}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{MnO}_2(\text{k}) + 4\text{H}^{+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{suda}) + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Br}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}(\text{suda})$	+1,07
$\text{NO}_3^{-}(\text{suda}) + 4\text{H}^{+}(\text{suda}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{suda})$	+0,92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{s})$	+0,85
$\text{Ag}^{+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{k})$	+0,80
$\text{Fe}^{3+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{suda})$	+0,77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{suda})$	+0,68
$\text{MnO}_4^{-}(\text{suda}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^{-}(\text{suda})$	+0,59
$\text{I}_2(\text{k}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}(\text{suda})$	+0,53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}(\text{suda})$	+0,40
$\text{Cu}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{k})$	+0,34
$\text{AgCl}(\text{k}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{k}) + \text{Cl}^{-}(\text{suda})$	+0,22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{suda}) + 4\text{H}^{+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{Cu}^{2+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{suda})$	+0,15
$\text{Sn}^{4+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{suda})$	+0,13
$2\text{H}^{+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Pb}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{k})$	-0,13
$\text{Sn}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}(\text{k})$	-0,14
$\text{Ni}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}(\text{k})$	-0,25
$\text{Co}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Co}(\text{k})$	-0,28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}(\text{k}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{suda})$	-0,31
$\text{Cd}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd}(\text{k})$	-0,40
$\text{Fe}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{k})$	-0,44
$\text{Cr}^{3+}(\text{suda}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}(\text{k})$	-0,74
$\text{Zn}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}(\text{k})$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{suda})$	-0,83
$\text{Mn}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mn}(\text{k})$	-1,18
$\text{Al}^{3+}(\text{suda}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{k})$	-1,66
$\text{Be}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Be}(\text{k})$	-1,85
$\text{Mg}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mg}(\text{k})$	-2,37
$\text{Na}^{+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na}(\text{k})$	-2,71
$\text{Ca}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ca}(\text{k})$	-2,87
$\text{Sr}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sr}(\text{k})$	-2,89
$\text{Ba}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ba}(\text{k})$	-2,90
$\text{K}^{+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{K}(\text{k})$	-2,93
$\text{Li}^{+}(\text{suda}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}(\text{k})$	-3,05

\*Yarı-hücre tepkimelerinde gazlar için 1atm basınç ve çözünen maddeler için 1 M derişim standart hal değeridir.



olup  $E^\circ$  en yüksek negatif değere sahiptir. Buna göre  $\text{Li}^+$  en zor indirgenildiğinden *en zayıf* yükseltgendir. Bunun aksine,  $\text{F}^-$  en zayıf indirgen reaktif iken  $\text{Li}$  metalı ise en kuvvetli indirgen reaktiftir. Standart hal koşullarında, yükseltgen maddelerin (Çizelge 18.1 yarı tepkimelerin sol tarafındaki maddeler) kuvveti aşağıdan yukarıya artar. İndirgenin (yarı tepkimelerin sağ tarafındaki maddeler) kuvveti yukarıdan aşağıya doğru artar.

3. Yarı hücre tepkimeleri tersinirdir. Elektrotlar, koşullara göre anot ya da katot olarak işlev görür. Daha önce söylediğimiz gibi, hücrede çinko ile eşleştirildiğinde SHE katot ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ 'ye indirgenir) bakır ile eşleştirildiğinde ise anot olur ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^+$ 'ya yükseltgenir).
4. Standart koşullarda Çizelge 18.1'deki yarı hücre tepkimelerinin sol tarafındaki herhangi bir element, kendisinden altta yer alan yarı-hücre tepkimesinin sağ tarafındaki bir elementle kendiliğinden tepkimeye girer. Bu ilke bazen *diagonal (çapraz) kuralı* olarak adlandırılır. Örneğin, Daniell hücresinde:



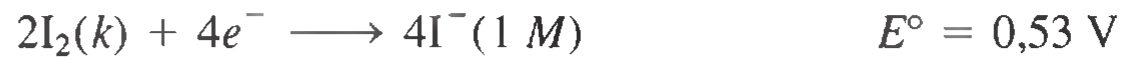
Çapraz kırmızı çizgi,  $\text{Cu}^{2+}$  nin yükseltgen reaktif ve  $\text{Zn}$ 'nin ise indirgen reaktif olduğunu gösterir.

Birinci yarı-hücre tepkimesinin sol tarafında  $\text{Cu}^{2+}$ , ikinci yarı-hücre tepkimesinin sağ tarafında ise  $\text{Zn}$  vardır. Bu nedenle yukarıda gördüğümüz gibi  $\text{Zn}$  istemli olarak  $\text{Cu}^{2+}$ 'yi indirger ve  $\text{Zn}^{2+}$  ile  $\text{Cu}$  meydana gelir.

5. Bir yarı-hücre tepkimesinin stokiyometrik katsayılarının değiştirilmesi  $E^\circ$  değerini etkilemez, çünkü elektrot potansiyelleri şiddet özelliğidir. Bunun anlamı  $E^\circ$  değeri, elektrot boyutu ya da çözelti miktarından etkilenmez. Örneğin,



yarı tepkimesini 2 ile çarparsak  $E^\circ$  değeri değişmez.



6. Tepkime ters çevrildiğinde tıpkı  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$ 'de olduğu gibi  $E^\circ$  'n işaretini değiştirir, fakat değeri değişmez.

Çizelge 18.1'den, indirgen ile yükseltgenin fiziksel olarak birbirinden ayrı olduğu bir galvanik hücrede ya da tepkenlerin karıştığı bir laboratuvar kabında gerçekleşen redoks tepkimelerinin sonuçlarını tahmin edebiliriz. Örnek 18.2 ve 18.3'de bunun uygulamalarına yer verilmektedir.

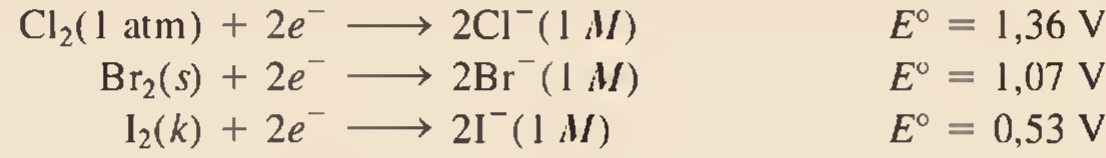
### Örnek 18.2

25°C'de  $\text{NaCl}$  ve  $\text{NaI}$  içeren bir çözeltiye moleküler brom  $\text{Br}_2$  ilave edilirse nasıl bir değişim beklersiniz? Bütün maddelerin standart halde olduğunu varsayınız.

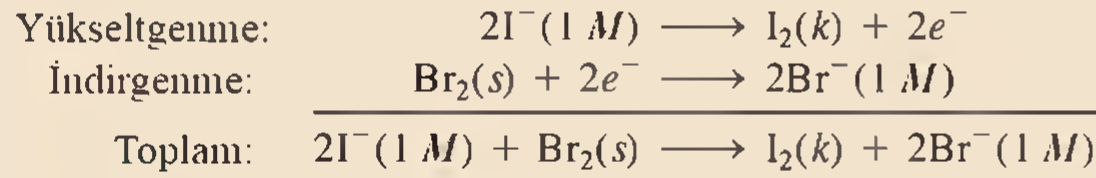
**İzlenecek Yol** Hangi redoks tepkimelerinin oluşacağını öngörmek için  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ve  $\text{I}_2$ 'nin standart indirgenme potansiyellerini karşılaştırmalıyız ve çapraz kuralını uygulamalıyız.

(Devamı)

**Çözüm** Çizelge 18.1'den standart indirgenme potansiyelleri aşağıdaki gibi yazılır.



Çapraz kuralını uyguladığımızda,  $\text{Br}_2$  nin  $\text{I}^-$  yi yükseltgeyeceğini, fakat  $\text{Cl}^-$  ü yükseltgeyemeyeceğini görebiliriz. Buna göre, standart hal koşullarında sadece aşağıdaki redoks tepkimesi gerçekleşir.



**Kontrol**  $E_{\text{hücre}}$  değerini hesaplayarak sonucu kontrol edebiliriz. Bunu deneyiniz. Not:  $\text{Na}^+$  iyonlarının kararlı olduğunu ve bu nedenle redoks tepkimesine girmediğini unutmayınız.

**Alıştırma** Standart hal koşullarında  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}^{2+}(\text{suda})$  yi indirgeyebilir mi?

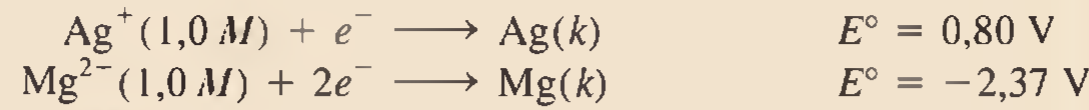
Benzer problemler: 18.14, 18.17.

### Örnek 18.3

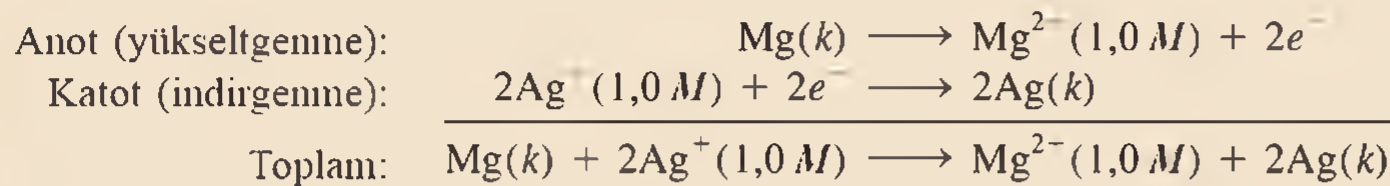
Bir galvanik hücre,  $1,0 \text{ M}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisindeki  $\text{Mg}$  elektrot ve  $1,0 \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  çözeltisindeki  $\text{Ag}$  elektrottan oluşmaktadır.  $25^\circ\text{C}$ 'de hücrenin emk'ni yani  $E_{\text{hücre}}$  değerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** İlk bakışta galvanik hücreye ait elektrotların hangisinin anot ya da katot olabileceği görülemeyebilir. Bunun için Çizelge 18.1'den  $\text{Ag}$  ve  $\text{Mg}$  için standart indirgenme potansiyelleri yazılıp, hangisinin anot hangisinin katot olduğunu belirlemek için çapraz kuralı uygulanabilir.

**Çözüm** Standart indirgenme potansiyelleri



Çapraz kuralını uygulayarak  $\text{Ag}^+$  iyonunun  $\text{Mg}$ 'u yükseltgeyeceğini görebiliriz.



Toplam eşitliği denkleştirmek için  $\text{Ag}^+$  nin indirgenme yarı tepkimesi 2 ile çarpılır. Bu işlem yapıldığında  $E^\circ$  bundan etkilenmez. Eşitlik 18.1 ve Çizelge 18.1'i kullanarak hücrenin emk'i bulunur.

$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^\circ &= E_{\text{katot}}^\circ - E_{\text{anot}}^\circ \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ \\ &= 0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) \\ &= 3,17 \text{ V} \end{aligned}$$

**Kontrol**  $E^\circ$  değerinin pozitif olması, tepkimenin ileri yönde yürüme eğiliminde olduğunu gösterir.

**Alıştırma**  $25^\circ\text{C}$ 'de  $1,0 \text{ M}$   $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinde  $\text{Cd}$  elektrot ve  $1,0 \text{ M}$   $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  çözeltisinde  $\text{Cr}$  elektrottan oluşan bir galvanik hücrenin standart emk'i yani  $E_{\text{hücre}}^\circ$  nedir?

Benzer problemler: 18.11, 18.12.



### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki metallerden hangileri  $\text{HNO}_3$  ile tepkime verdiği halde (yani yükseltgendiği halde)  $\text{HCl}$  ile vermez: Cu, Zn, Ag?

## 18.4 Redoks Tepkimelerinin Termodinamiği

Bundan sonraki konumuz,  $E_{\text{hücre}}$  değerinin  $\Delta G^\circ$  ve  $K$  gibi termodinamik büyüklüklere nasıl bağlı olduğunu göstermektir. Bir galvanik hücrede kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür ve bu enerji örneğin bir elektrik motorunu çalıştırarak elektriksel bir iş yapar. Bu durumda elektrik enerjisi, hücrenin emk'i ile hücreden geçen toplam elektrik yükünün (kulon) çarpımıdır.

$$\begin{aligned}\text{Elektrik enerjisi} &= \text{kulon (C)} \times \text{volt (V)} \\ &= \text{joule}\end{aligned}$$

Bu eşitliğin anlamı şudur:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

Toplam yük, hücreden geçen elektronların sayısı ile belirlenir. Buna göre:

$$\text{Toplam yük} = e^- \text{ sayısı} \times 1 e^- \text{ nin yükü}$$

Toplam yükü, bir mol elektronun taşıdığı miktar cinsinden vermek daha uygundur. 1 mol elektronun elektrik yükü İngiliz kimyacı ve fizikçi Michael Faraday<sup>1</sup>ın anısına *Faraday sabiti (F)* olarak tanımlanır.

$$\begin{aligned}1 F &= 6,022 \times 10^{23} e^- / \text{mol } e^- \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}/e^- \\ &= 9,647 \times 10^4 \text{ C/mol } e^-\end{aligned}$$

Bir çok hesaplamalarda, Faraday sabitini 96500 C/mol  $e^-$  değerine yuvarlarız.

Buna göre, toplam yük  $nF$  olarak ifade edilebilir. Buradaki  $n$ , elektrokimyasal bir işlemde toplam redoks eşitliğindeki yükseltgen ve indirgen maddeler arasındaki aktarılan elektronun mol sayısıdır.

Ölçülen emk ( $E_{\text{hücre}}$ ) hücreden elde edilebilecek olan *maksimum* gerilimdir. Buna göre,  $w_{\text{ele}}$  yapılabilecek olan maksimum iş ( $w_{\text{maks}}$ ) göstermekte olup, toplam yük miktarı ile hücrenin emk'nin çarpımına eşittir.

$$w_{\text{maks}} = w_{\text{ele}} = -nFE_{\text{hücre}}$$

Eksi işaret elektriksel işin sistemi tarafından (galvanik hücre) yapıldığını gösterir. Bölüm 17'de iş yapabilme kapasitesi olarak serbest enerji'yi tanımlanmıştık. Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) bir tepkimeden elde edilebilen maksimum faydalı iş miktarını gösterir.

$$\Delta G = w_{\text{maks}} = w_{\text{ele}}$$

Elektriksel iş için işaret kabulü, Bölüm 6.3'de gördüğümüz  $P$ - $V$  işi ile aynıdır.

<sup>1</sup>Michael Faraday (1791–1867). İngiliz kimyacı ve fizikçi. Faraday çoğu kişi tarafından ondokuzuncu yüzyılın en büyük deneyci bilim insanı olarak bilinir. 13 yaşında kitap ciltcisi çırağı olarak işe başladı, ancak kimya ile ilgili bir kitap okuduktan sonra bilime ilgi duymaya başladı. Faraday elektrik motorlarını icad etti ve elektrik jeneratörlerinin çalışma ilkelerini ortaya koyan ilk kişidir. Elektrik ve manyetizma alanlarındaki önemli katkılarının yanı sıra, Faraday optikçe aktiflik üzerinde çalıştı ve benzeni keşfederek adlandırıldı.

Buna göre

$$\Delta G = -nFE_{\text{hücre}} \quad (18.2)$$

yazabiliriz.

İstemi bir tepkime için  $\Delta G$  negatiftir.  $\Delta G$ 'nin negatif olabilmesi için  $E_{\text{hücre}}$  pozitif olmalıdır. Tepken ve ürünler standart hallerinde (1 M veya 1 atm) bulunduğu anda 18.2 eşitliği

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{hücre}}^\circ \quad (18.3)$$

şeklinde yazılır.

Buradan bir redoks tepkimesinin denge sabiti ( $K$ ) ile  $E_{\text{hücre}}^\circ$  arasındaki bağıntıyı yazabiliriz. Kesim 17.5'de görüldüğü gibi bir tepkimenin standart serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$ , denge sabitine aşağıdaki gibi bağlıdır [Eşitlik 17.4'e bakınız].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

(17.14) ve (18.3) eşitlikleri birleştirilirse

$$-nFE_{\text{hücre}}^\circ = -RT \ln K$$

ve bu eşitlik  $E_{\text{hücre}}^\circ$  için çözümlerse, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{\text{hücre}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (18.4)$$

$T = 298 \text{ K}$ 'de,  $R$  ve  $F$  değerleri yerine yazılırsa, (18.4) eşitliği basitleştirilebilir.

$$E_{\text{hücre}}^\circ = \frac{(8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

Faraday sabitini ( $F$ ) içeren hesaplamalarda, bazen  $e^-$  sembolünü alayabiliriz.

veya

$$E_{\text{hücre}}^\circ = \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (18.5)$$

Seçenek olarak Eşitlik (18.5),  $K$ 'nın 10 tabanına göre logaritması alınarak şöyle de yazılabilir:

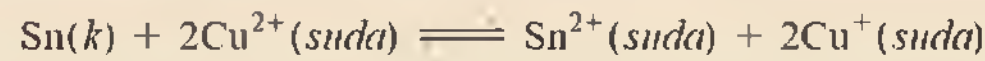
$$E_{\text{hücre}}^\circ = \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.6)$$

Eğer  $\Delta G^\circ$ ,  $K$  veya  $E_{\text{hücre}}^\circ$  gibi üç değerden birisi bilinirse, diğer ikisi Eşitlik (17.14), Eşitlik (18.3) ya da Eşitlik (18.4) kullanılarak hesaplanabilir (Şekil 18.5). Çizelge 18.2'de;  $\Delta G^\circ$ ,  $K$  ve  $E_{\text{hücre}}^\circ$  arasındaki bağıntı ve bir redoks tepkimesinin istemliliği özetlenmiştir. Basitleştirmek için bazen  $E^\circ$  ve  $E$ 'deki "hücre" alt indisi konulmaz.

Örnek 18.4 ve 18.5, Eşitlik (18.3) ve (18.5)'in uygulamasını göstermektedir.

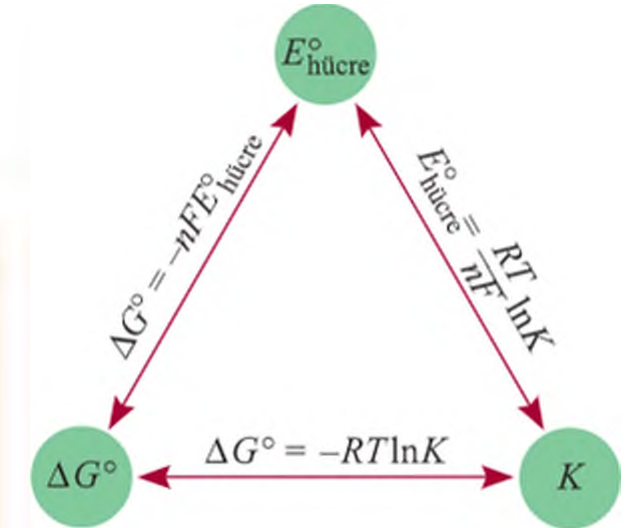
### Örnek 18.4

25°C'de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.



**İzlenecek Yol** Denge sabiti  $K$  ile standart emk'i arasındaki bağıntı (Eşitlik 18.5)'de  $E_{\text{hücre}}^\circ = (0,0257 \text{ V}/n) \ln K$  şeklinde verilmektedir. Buna göre standart emk ( $E_{\text{hücre}}^\circ$ ) değerini

(Devamı)



Şekil 18.5  $E^\circ$ ,  $K$  ve  $\Delta G^\circ$  arasındaki ilişki.

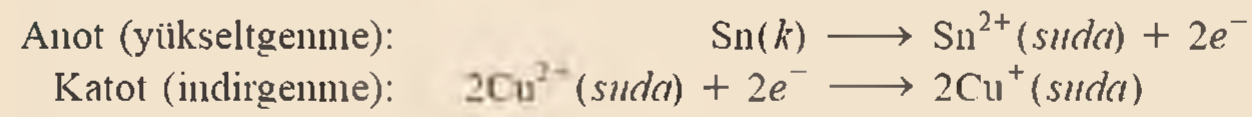


**Çizelge 18.2**  $\Delta G^\circ$ ,  $K$  ve  $E^\circ_{\text{hücre}}$  Arasındaki Bağntı

$\Delta G^\circ$	$K$	$E^\circ_{\text{hücre}}$	Standart Hal Koşulları Altındaki Tepkime
Negatif	$>1$	Pozitif	Ürünlerin oluşumu yönünde yürür.
0	$=1$	0	Tepkenler ve ürünler dengededir.
Pozitif	$<1$	Negatif	Tepkenlerin oluşumu yönünde yürür

bulabilirsek, denge sabitini buradan hesaplayabiliriz. ( $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  ve  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) yarı tepkimelerinin birleştirilmesiyle oluşan galvanik hücrenin  $E^\circ_{\text{hücre}}$  değerini Çizelge 18.1'de verilen standart indirgenme potansiyellerinden hesaplayabiliriz.

**Çözüm** Yarı hücre tepkimeleri aşağıdadır:



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{hücre}} &= E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \\ &= 0,15 \text{ V} - (-0,14 \text{ V}) \\ &= 0,29 \text{ V} \end{aligned}$$

Eşitlik (18.5) şöyle yazılabilir.

$$\ln K = \frac{nE^\circ}{0,0257 \text{ V}}$$

Toplam tepkimede  $n = 2$ 'dir. Böylece

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{(2)(0,29 \text{ V})}{0,0257 \text{ V}} = 22,6 \\ K &= e^{22,6} = 7 \times 10^9 \end{aligned}$$

**Benzer problemler:** 18.23, 18.24.

**Alıştırma**  $25^\circ\text{C}$ 'de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.



### Örnek 18.5

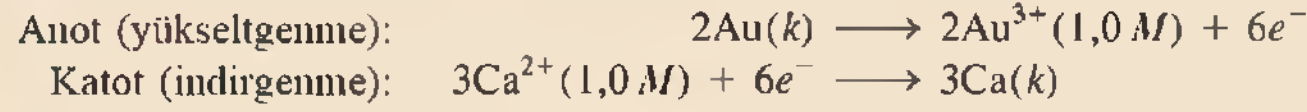
$25^\circ\text{C}$ 'de aşağıdaki tepkimenin standart serbest enerji değişimini hesaplayınız.



**İzlenecek Yol** Hücrenin standart serbest enerji değişimiyle standart emk'i ( $E^\circ_{\text{hücre}}$ ) arasındaki bağıntı Eşitlik (18.3) ile verilir:  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{hücre}}$  hesaplanabilirse  $\Delta G^\circ$ 'ı hesaplayabiliriz. Çizelge 18.1'deki standart indirgenme potansiyellerinden ( $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  ve  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$ ) yarı hücresinin birleşmesiyle oluşan galvanik hücrenin  $E^\circ_{\text{hücre}}$  değeri bulunabilir.

(Devamı)

**Çözüm** Yarı Hücres Tepkimeleri Şöyledir:



$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^{\circ} &= E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^{\circ} - E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} \\ &= -2,87\text{ V} - 1,50\text{ V} \\ &= -4,37\text{ V} \end{aligned}$$

Eşitlik (18.3)'ü kullanılarak

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

yazılır. Toplam tepkimede  $n = 6$  olduğundan

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -(6)(96,500\text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4,37\text{ V}) \\ &= 2,53 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= 2,53 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

bulunur.

**Kontrol**  $\Delta G^{\circ}$ 'ın büyük bir pozitif değere sahip olması, dengede tepkimenin tepkenler yönünde gerçekleştiğini gösterir. Bu sonuç galvanik hücrenin  $E^{\circ}$  değerinin negatif olması ile uyumludur.

**Alıştırma**  $25^{\circ}\text{C}$ 'de aşağıdaki tepkimenin  $\Delta G^{\circ}$  değerini hesaplayınız.



Benzer problem: 18.26.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Denge sabitlerinin kimyasal olarak ve elektrokimyasal olarak ölçülebilme kolaylıklarını karşılaştırınız. [Eşitlik (17.14)'e bakınız]

## 18.5 Hücrenin Emk'ne Derişimin Etkisi

Şimdiye kadar tepken ve ürünlerin standart hallerindeki redoks tepkimelerini inceledik. Ancak, bu maddeleri standart hal koşullarında tutmak genellikle zordur ve bazen imkansızdır. Neyse ki, standart olmayan koşullar altında bir galvanik hücrenin emk'i ile redoks tepkimesindeki tepken ve ürünlerin derişimleri arasında matematiksel bir bağıntı vardır. Şimdi de bu eşitliklerin nasıl türetildiğini açıklayalım.

### Nernst Eşitliği

Aşağıda gösterilen bir redoks tepkimesini düşünelim.



Eşitlik (17.13)'den

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$\Delta G = -nFE$  ve  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$  bilindiğinden bu iki eşitlik şöyle yazılabilir.

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln Q$$



Eşitliğin her iki tarafını  $-nF$  terimine bölersek

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (18.7)$$

Nernst eşitliğinin standart olmayan koşullarda hücre potansiyelini hesaplamak için kullanıldığını unutmayınız.

eşitliği buluruz. Burada  $Q$  tepkime oranıdır (Kesim 14.4'e bakınız). Eşitlik(18.7), *Nernst<sup>1</sup> eşitliği* olarak bilinir. 298 K'de (18.7) Eşitliği yeniden yazılırsa

$$E = E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad (18.8)$$

elde edilir. Eşitlik (18.8)  $Q$ 'nın 10 tabanına göre logaritması alınarak yeniden yazılabilir ve aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.9)$$

Galvanik hücre çalışırken elektron akışı anottan katoda doğrudur ve buna göre ürün oluşumu gerçekleşirken tepkenlerin derişimi azalır. Böylece  $Q$  artar, bu,  $E$ 'nin azalması anlamına gelir. Sonuçta hücre dengeye gelir. Denge transfer edilen net elektron olmadığından  $E = 0$  ve  $Q = K$  olur. Burada  $K$  denge sabitidir.

Nernst eşitliği, bir redoks tepkimesindeki tepken ve ürünlerin fonksiyonu olarak  $E$ 'nin hesaplanmasını sağlar. Örneğin Şekil 18.1'de bir Daniell hücre (pili) için



yazılabilir. 25°C'de bu hücre için Nernst eşitliği şöyle yazılabilir:

$$E = 1,10 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$Q$  ifadesinde saf katı ve saf sıvıların yer almadığını hatırlayınız.

Eğer  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$  oranı 1'den küçükse  $\ln([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$  değeri negatiftir, buna göre yukarıdaki eşitliğin sağındaki ikinci terim pozitifdir. Bu koşulda  $E$  değeri, standart emk olan  $E^\circ$ 'dan büyüktür. Eğer oran 1'den büyükse, bu kez  $E$  değeri  $E^\circ$ 'dan küçüktür.

Nernst eşitliğinin kullanılması Örnek 18.6'da gösterilmiştir.

### Örnek 18.6

298 K'de aşağıdaki tepkimenin yazıldığı yönde istemli yani kendiliğinden olup olmayacağı öngörünüz.



$[\text{Co}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$  and  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,68 \text{ M}$  olarak verilmektedir.

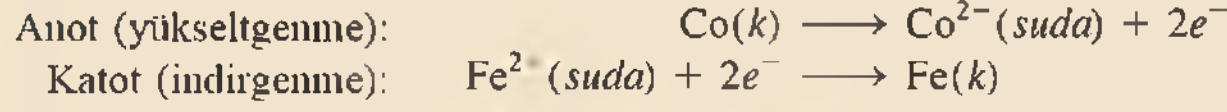
**İzlenecek Yol** Tepkime standart koşullarda yürümediğinden (derişimler 1M değil), olası Galvanik hücrenin emk'ni yani  $E$ 'yi hesaplamak ve tepkimenin istemliliğini

(Devamı)

<sup>1</sup>Walther Hermann Nernst (1864–1941). Alman Kimyacı ve Fizikçi. Nernst'in çalışmaları esasen elektrolit çözeltiler ve termodinamik üzerinedir. Hatta elektrikli bir piyano icat etti. Termodinamiğe katkılarından dolayı 1920'de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

belirlemek için Nemst eşitliğini kullanmamız gerekir [Eşitlik (18.8)]. Standart emk ( $E^\circ$ ) Çizelge 18.1'deki standart indirgenme potansiyelleri kullanılarak hesaplanabilir. Nemst eşitliğindeki tepkime oranında ( $Q$ ) katıların bulunmadığını hatırlayınız. Tepkimenin her molü için 2 mol elektron transfer edildiğinden  $n = 2$ 'dir.

**Çözüm** Yarı hücre tepkimeleri şöyledir:



$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^\circ &= E_{\text{katot}}^\circ - E_{\text{anot}}^\circ \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ \\ &= -0,44 \text{ V} - (-0,28 \text{ V}) \\ &= -0,16 \text{ V} \end{aligned}$$

Eşitlik (18.8)'den şöyle yazabiliriz:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0,16 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0,15}{0,68} \\ &= -0,16 \text{ V} + 0,019 \text{ V} \\ &= -0,14 \text{ V} \end{aligned}$$

Buna göre,  $E$  negatif ( $-$ ) olduğundan tepkime yazılan yönde istemsizdir.

**Alıştırma**  $25^\circ\text{C}$ 'de  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,60 \text{ M}$  ve  $[\text{Cd}^{2+}] = 0,010 \text{ M}$  olarak verildiğine göre aşağıdaki tepkime istemli midir?



Berzer problemler: 18.31, 18.32.

Şimdi farz edelimki, Örnek 18.6'da tepkimenin hangi  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  oranında istemli yani kendiliğinden yürüyeceğini bulmak isteyelim. Eşitlik 18.8'i aşağıdaki gibi kullanabiliriz:

$$E = E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Öncelikle  $E$ 'yi denge koşulu olan sıfıra eşitleyerek denge sabitini buluruz.

$$\begin{aligned} 0 &= -0,16 \text{ V} - \frac{0,0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= -12,5 \\ \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= e^{-12,5} = K \end{aligned}$$

$E = 0$  olduğunda  $Q = K$ .

veya

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

Buna göre, tepkimenin kendiliğinden olabilmesi için  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  oranı  $4 \times 10^{-6}$  den küçük olmalıdır ki,  $E$  pozitif olabilsin.

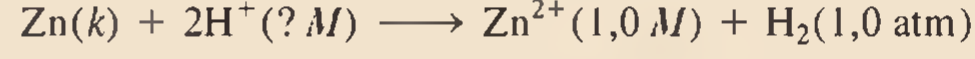
Örnek 18.7'de görüleceği gibi, eğer hücre tepkimesinde gazlar yer alıyorsa, gazların derişimleri atmosfer olarak ifade edilmelidir.



### Örnek 18.7

Daha önce Şekil 18.4(a)'da verilen galvanik hücreyi düşünelim. Bu hücre ile yapılan bir deneyde, hücrenin emk'i ( $E$ )  $25^\circ\text{C}$ 'de  $0.54\text{ V}$  olarak bulunmuştur.  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0\text{ M}$  ve  $P_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$  olduğuna göre,  $\text{H}^+$  iyonunun molar derişimini hesaplayalım.

**İzlenecek Yol** Standart ( $E^\circ$ ) ve standart olmayan ( $E$ ) emk arasındaki bağıntıyı veren eşitlik Nernst eşitliğidir. Toplam hücre tepkimesi şöyledir:



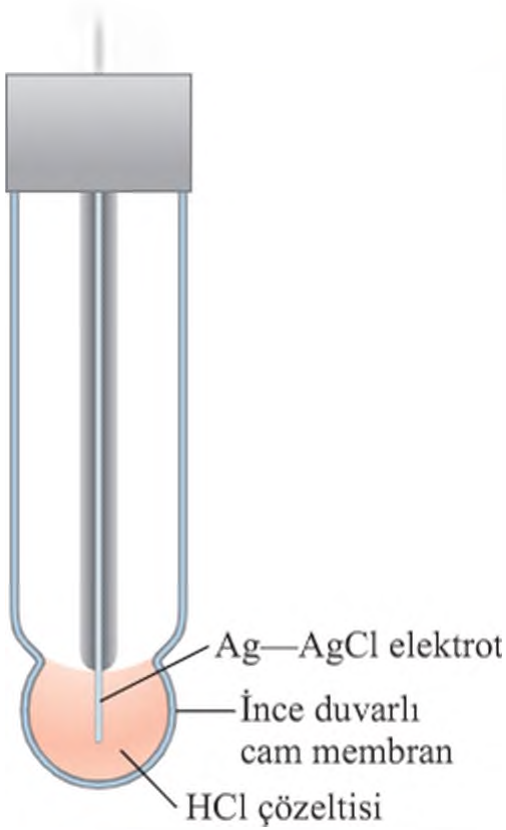
Hücresinin soruda verilen emk ( $E$ ) değerinden,  $[\text{H}^+]$  derişimini çözmek için Nernst eşitliği uygulanır. Tepkimenin 1 molü için 2 mol elektron aktarıldığını, bu nedenle de  $n = 2$  olduğunu biliyoruz.

**Çözüm** Daha önce gördüğümüz gibi (s. 821) bu hücrenin standart emk ( $E^\circ$ ) değeri  $0.76\text{ V}$ 'tur. Buna göre, Eşitlik (18.8)'den aşağıdaki işlemleri yapabiliriz:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \\ 0.54\text{ V} &= 0.76\text{ V} - \frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2} \\ -0.22\text{ V} &= -\frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ 17.1 &= \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ e^{17.1} &= \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4}\text{ M} \end{aligned}$$

$Q$ 'deki derişimler, standart derişim olan  $1\text{ M}$ 'a ve basınçlarda  $1\text{ atm}$ 'e bölünür.

Berzer problem: 18.34.



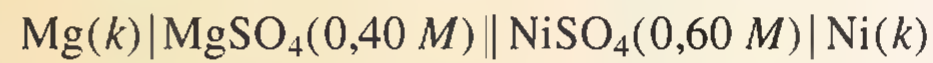
**Şekil 18.6** Bir pH metrede referans elektrotla bağlantılı bir cam elektrot.

**Kontrol** Problemden verilen standart olmayan emk ( $E$ ), tepkimedeki reaktiflerin bazılarının standart hal koşullarında olmadığı anlamındadır. Buna göre,  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları ve  $\text{H}_2$  gazı standart hallerindedir, ancak  $[\text{H}^+]$  standart hal olan  $1\text{ M}$  değildir.

**Alıştırma**  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  ve  $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$  yarı hücrelerinden oluşan bir galvanik bir hücrede,  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.20\text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0.16\text{ M}$  ve  $P_{\text{H}_2} = 0.80\text{ atm}$  ise, hücrenin emk'i nedir?

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki hücre şemasını ele alalım.



$25^\circ\text{C}$ 'de hücre gerilimini hesaplayınız. Aşağıdaki etkilerle hücre gerilimi nasıl değişir? (a)  $[\text{Mg}^{2+}]$  derişimi 4 kat azaldığında ve (b)  $[\text{Ni}^{2+}]$  derişimi 3 kat azaldığında.

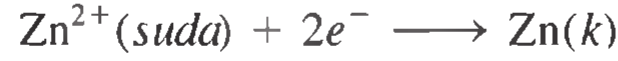
Örnek 18.7 bize, hücre tepkimesinde  $[\text{H}^+]$  iyonları bulunan bir galvanik hücrede  $[\text{H}^+]$  derişimini hesaplayabileceğimizi yanı böyle bir hücreyi pH hesaplamasında kullanılabileceğimizi gösterir. Kesim 15.3'de açıklanan pH metre, bu ilkeye dayanır. Ancak hidrojen elektrodunun (bak. Şekil 18.3) normal olarak laboratuvar çalışmalarında kullanılması pek pratik değildir. Bunun yerine Şekil 18.6'da gösterilen *cam elektrot* kullanılır. Elektrot  $[\text{H}^+]$  iyonlarını geçirebilen çok ince bir cam membrandan

oluşur. Cam elektrot, gümüş klorürle kaplanmış bir gümüş telin cam içerisindeki seyreltik hidroklorik asit çözeltisine daldırılmasıyla oluşur. pH değeri, içteki referans HCl çözeltisinden farklı bir derişimde  $[H^+]$  içeren bir çözeltiye daldırıldığında, membranın iki tarafında oluşan potansiyel farkının karşılaştırma elektroduna karşı ölçülmesiyle bulunur. Cam elektrot ve karşılaştırma elektrodundan oluşan hücrenin emk'i, pH biriminde kalibre edilmiş bir voltmetre ile ölçülür.

### Derişim Hücreleri

Elektrot potansiyeli iyon derişimine bağlı olduğundan, aynı elektrotların farklı derişimlerdeki aynı iyonları içeren iki yarı hücreye daldırılmasıyla bir galvanik hücre yapılabilir. Sadece derişimler açısından farklı olan böyle bir hücreye *derişim hücresi* denir.

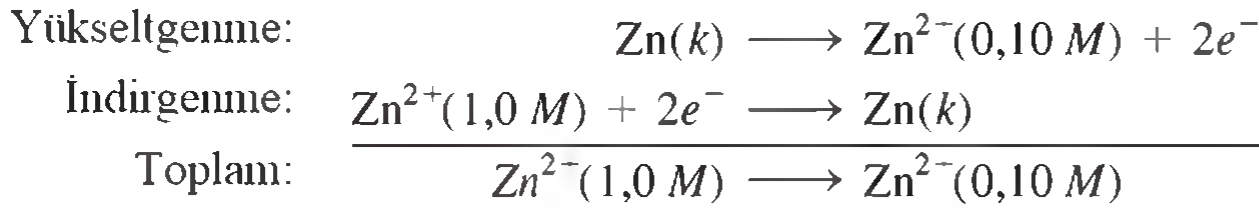
Örneğin çinko elektrotlardan birinin 0,10 M çinko sülfat çözeltisine, diğerinin ise 1,0 M çinko sülfat çözeltisine daldırıldığını düşünelim. Bu iki çözeltiyi bir tuz köprüsü yardımıyla, elektrotları ise Şekil 18.1'de gösterildiği gibi bir tel yardımıyla birbirine bağlayalım. Le Châtelier ilkesine göre,



tepkimesindeki  $Zn^{2+}$  iyonun indirgenme eğilimi derişiminin artmasıyla artar. Buna göre, indirgenme daha derişik  $Zn^{2+}$  bulunduran bölmede, yükseltgenme ise daha seyreltik  $Zn^{2+}$  bulunduran bölmede olmalıdır. Hücre şeması,



şeklindedir ve yarı tepkimeler:



Hücresinin emk'i

$$E = E^\circ - \frac{0,0257 V}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{sey.}}{[Zn^{2+}]_{der.}}$$

“sey” ve “der” alt indisleri sırasıyla 0,10 M ve 1,0 M derişimlerini ifade etmektedir. Bu hücre için  $E^\circ$  değeri sıfırdır (aynı elektrot ve aynı tür iyonlar olduğundan) buradan,

$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{0,0257 V}{2} \ln \frac{0,10}{1,0} \\ &= 0,0296 V \end{aligned}$$

yazılır. Derişim hücrelerinin emk'i genellikle çok küçük olup hücrenin çalışma süresince devamlı olarak azalır. Bu azalma her iki bölmedeki derişimler aynı oluncaya kadar sürer. İki bölmedeki iyon derişimleri eşit olduğunda  $E$  değeri sıfır olur ve başka bir derişim olmaz.

*Membran potansiyelini* hesaplamak için, biyolojik bir hücre derişim hücresiyle karşılaştırılabilir. Membran potansiyeli, aralarında kas ve sınır hücreleri de bulunan çeşitli hücre türlerinin membranları arasında var olan bir elektrik potansiyelidir. Bunlar sinir uyarılarının iletilmesinden ve kalp atışının devam ettirilmesinden sorumludur. Membran potansiyeli, bir hücrenin içinde ve dışında bulunan aynı tür iyonların eşit olmayan derişimleri sonucunda ortaya çıkar. Örneğin  $K^+$  iyonlarının derişimleri bir

$$1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} M.$$



sinir hücresinin içinde 400 mM, dışında 15 mM olsun. Bir iyon türü için derişim hücresi ve Nernst eşitliği uygulanarak aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ V}}{1} \ln \frac{[K^+]_{\text{ex}}}{[K^+]_{\text{in}}} \\ &= -(0,0257 \text{ V}) \ln \frac{15}{400} \\ &= 0,084 \text{ V veya } 84 \text{ mV} \end{aligned}$$

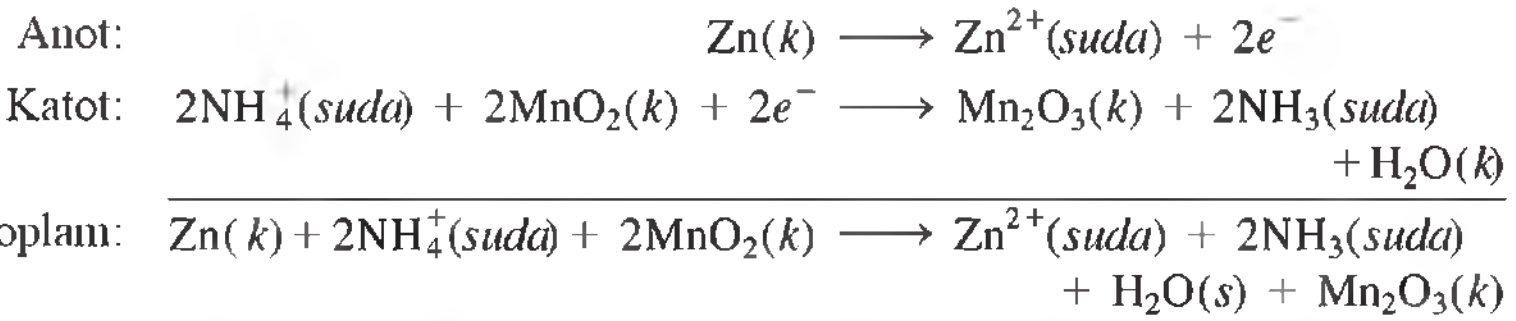
Burada “dış” ve “iç” hücresinin dış ve iç bölmesini gösterir. Yukarıdaki hesaplamada  $E^\circ = 0$  aldık, çünkü derişim hücrelerinde her iki bölmede de aynı iyonlar vardır. Buna göre, membranlar arasında  $K^+$  iyonları eşit olmadığından, derişimlerine bağlı olarak 84 mV’luk bir elektrik potansiyeli vardır.

## 18.6 Piller

*Pil veya batarya, sabit bir potansiyelde doğru akım kaynağı olarak kullanılabilen galvanik bir hücre veya biraraya getirilmiş galvanik hücreler serisidir.* Bataryanın çalışması Kesim 19.2’de açıklanan galvanik hücrelerin çalışmasına benzese de, hücre tepkimelerinin tamamen kapalı bir düzenek içerisinde ve tuz köprüsü gibi yardımcı bileşenlere gerek olmadan yürütmesi nedeniyle, üstünlüğü vardır. Burada yaygın olarak kullanılan çeşitli pil tipleri incelenecektir.

### Kuru Pil

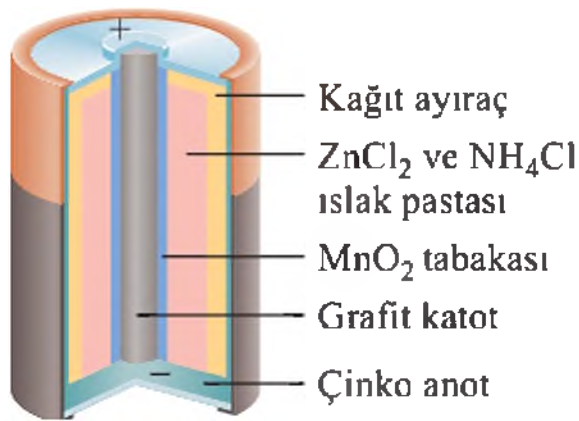
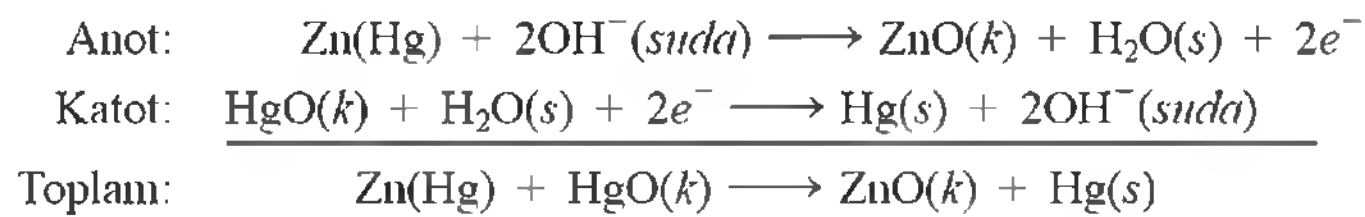
En yaygın kullanılan kuru pil, akıcı bileşenleri içermeyen *Leclanche pilidir*. Bu pil el fenerlerinde ve transistorlu radyolarda kullanılır. Pilin anodu, mangandioksit ( $MnO_2$ ) ve elektrolit çözeltisiyle temasta olan çinko kabıdır. Elektrolit ortamı ise, amonyum klorür ve çinko klorürün sulu çözeltisidir. Ancak bu çözeltiye nişasta eklenerek pasta haline getirilir ve böylece sızıntı yapması önlenir (Şekil 18.7). Pilin ortasındaki elektrolite daldırılan karbon çubuk, katot işlevini görür. Hücre tepkimeleri şunlardır:



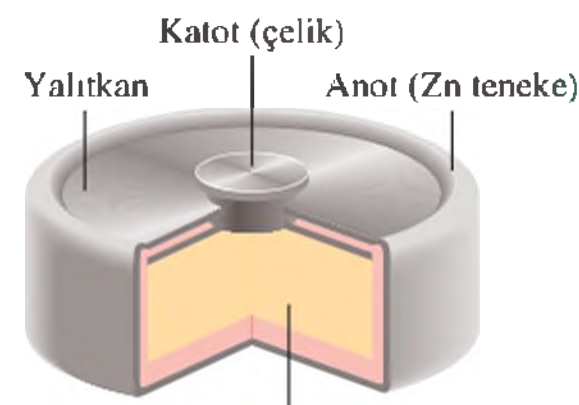
Gerçekte bu eşitlik karışık bir sürecin en basitleştirilmiş halidir. Kuru pil ile 1.5 V dolayında gerilim elde edilir.

### Cıva Pili

Genellikle tıp alanında ve elektronik sanayide kullanılır. Cıva pili, bilinen kuru pilden daha pahalıdır. Çinko oksit ve cıva (II) oksit içeren kuvvetli bazik (alkali) elektrolitle temas halindeki çinko anottan (cıva ile amalgamalı) oluşan cıva pili, paslanmaz bir çelik silindirden muhafaza edilir (Şekil 18.8). Pil tepkimeleri şöyledir:



**Şekil 18.7** El feneri ve transistorlu radyolarda kullanılan kuru pilin iç kısmı. Aslında pil tamamen kuru olmayıp, nemli bir elektrolit pastası içerir.



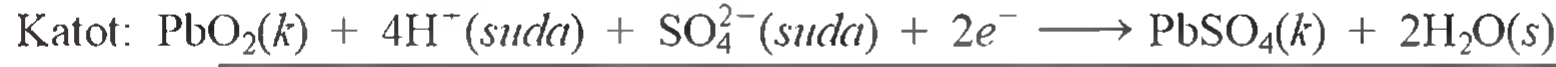
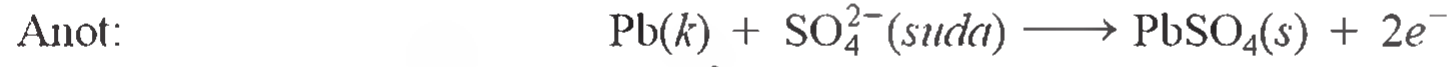
KOH ve  $Zn(OH)_2$  ve  $HgO$  pastası içeren elektrolit çözeltisi

**Şekil 18.8** Bir cıva pilinin iç kesiti.

Pilin çalışması süresince elektrolit bileşimi değişmediğinden (toplam hücre tepkimesinde sadece katı maddeler yer alır) civa hücresi Leclanche pilinden daha sabit bir gerilim sağlar (1,35 V). Daha yüksek bir kapasite ve uzun ömre sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle kalp pili, ısıtma cihazı pili, saat pili ve ışık ölçer pili olarak kullanılması idealdir.

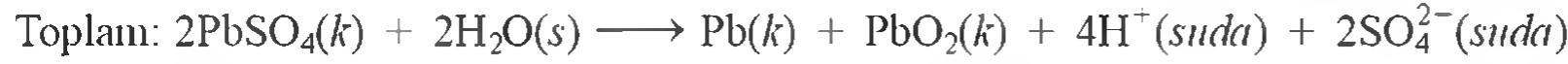
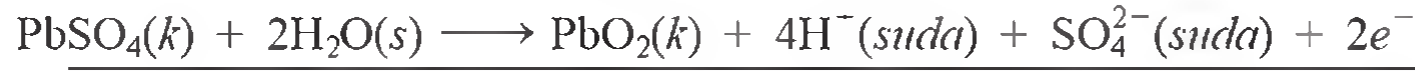
### Kurşun Akümülatörler

Kurşun akümülatörleri birbirine seri olarak bağlanmış altı tane aynı hücreden meydana gelir ve otomobillerde yaygın olarak kullanılır. Her bir hücrede bir metal yüzeyde istiflenmiş olan kurşun anot ve kurşundioksit ( $\text{PbO}_2$ ) katot bulunur (Şekil 18.9). Anot ve katot elektrolit olarak davranan sulu bir sülfürik asit çözeltisine daldırılmıştır.



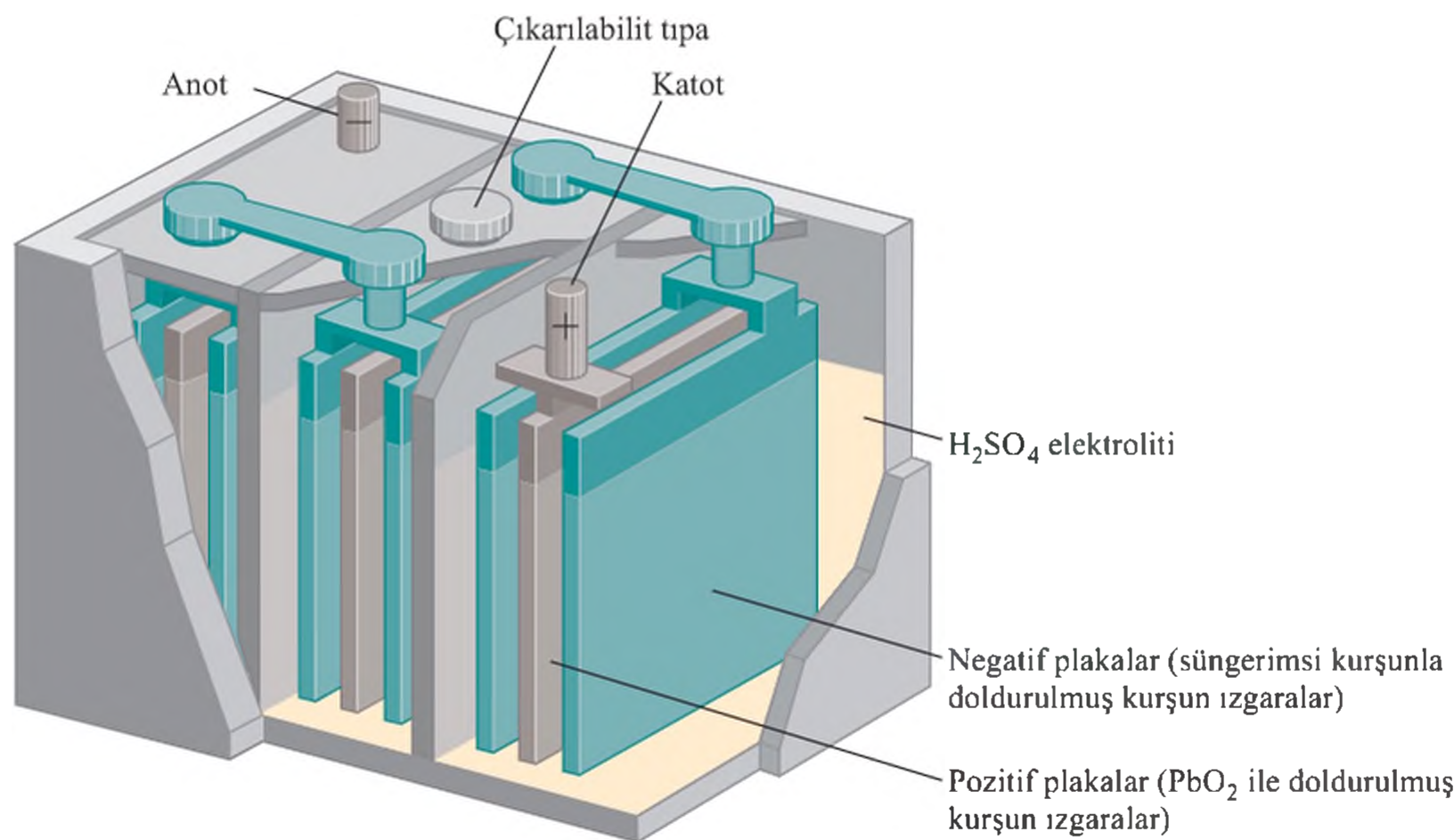
Normal çalışma koşullarında her bir hücre 2 V elektrik üretir; altı hücreden üretilen toplam 12 V otomobillerin ve diğer elektrikli sistemlerin ateşleme devrelerine güç sağlamada kullanılır. Kurşun akümülatörler büyük miktarlardaki akımı motorun çalıştırılması için gereken kısa sürede üretebilir.

Leclanche pili ve civa pillerinden farklı olarak kurşun akümülatör yeniden yüklenebilir. Yeniden yüklenebilirliğin anlamı, katot ve anoda bir dış voltajın uygulanmasıyla normal elektrokimyasal tepkimenin tersine çevrilmesidir (Bu tür işleme *elektroliz* adı verilir (s. 843 e bakınız).



Toplam tepkime normal hücre tepkimesinin tam tersidir.

Kurşun akümülatörlerin çalışmasında vurgulanması gereken iki husus vardır. Bunlardan birincisi, elektrokimyasal tepkime sülfürik asidi tükettiği için, akünün bitip bitmediği, genellikle benzin istasyonlarında uygulandığı gibi bir hidrometre ile elekt-



**Şekil 18.9** Kurşun akümülatörün iç kısmı. Normal çalışma koşullarında sülfürik asit çözeltisinin derişimi yaklaşık kütlece yüzde 38'dir.



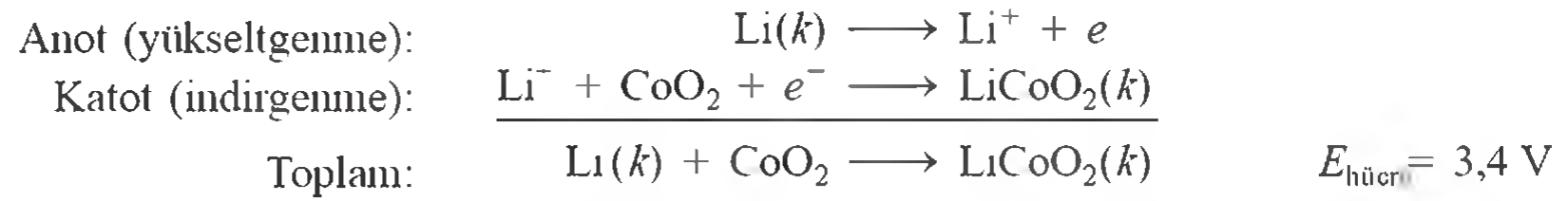
rolit yoğunluğu ölçülerek kontrol edilmelidir. “Dolu”, tam yüklü akümülatördeki sıvının yoğunluğu 1,2 g/ml’ye eşit ya da daha fazla olmalıdır. İkincisi, soğuk iklimlerdeki insanlar araçlarını çalıştırırken çoğu kez sorun yaşarlar, çünkü akü “ölmüştür”. Termodinamik hesaplamalar pekçok galvanik hücrelerin emk’nin sıcaklığın düşmesiyle azaldığını gösterir. Ancak, bir kurşun akümülatör için sıcaklık katsayısı,  $1,5 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$  dolayındadır. Başka bir ifadeyle, sıcaklık düşmesindeki her derece için voltajda  $1,5 \times 10^{-4} \text{ V}$ ’luk bir azalma vardır. Buna göre, sıcaklıktaki  $40^\circ\text{C}$ ’lik bir değişime de bile voltajdaki düşüş sadece  $6 \times 10^{-3} \text{ V}$ ’tur.

$$\frac{6 \times 10^{-3} \text{ V}}{12 \text{ V}} \times \%100 = \%0,05$$

Yukarıdaki hesaplama göre gerilim düşmesi sadece %0,05’dir ve bu önemsiz bir değişimdir. O halde akümülatördeki belirgin güç azalmasının gerçek nedeni, sıcaklığın azalmasıyla elektrolit viskozitesinin artmasıdır. Akümülatörün işlevini doğru şekilde yerine getirebilmesi için elektrolit tamamen iletken olmalıdır. Ancak, viskoz bir ortamda iyonlar çok daha yavaş hareket ederler ve bu nedenle akış direnci arttıkça akümülatörün çıkış gücü azalır. Soğuk bir günde “ölmüş” gibi görünen akü, eğer oda sıcaklığı civarında ılık hale getirilirse, normal gücüne yeniden ulaşır.

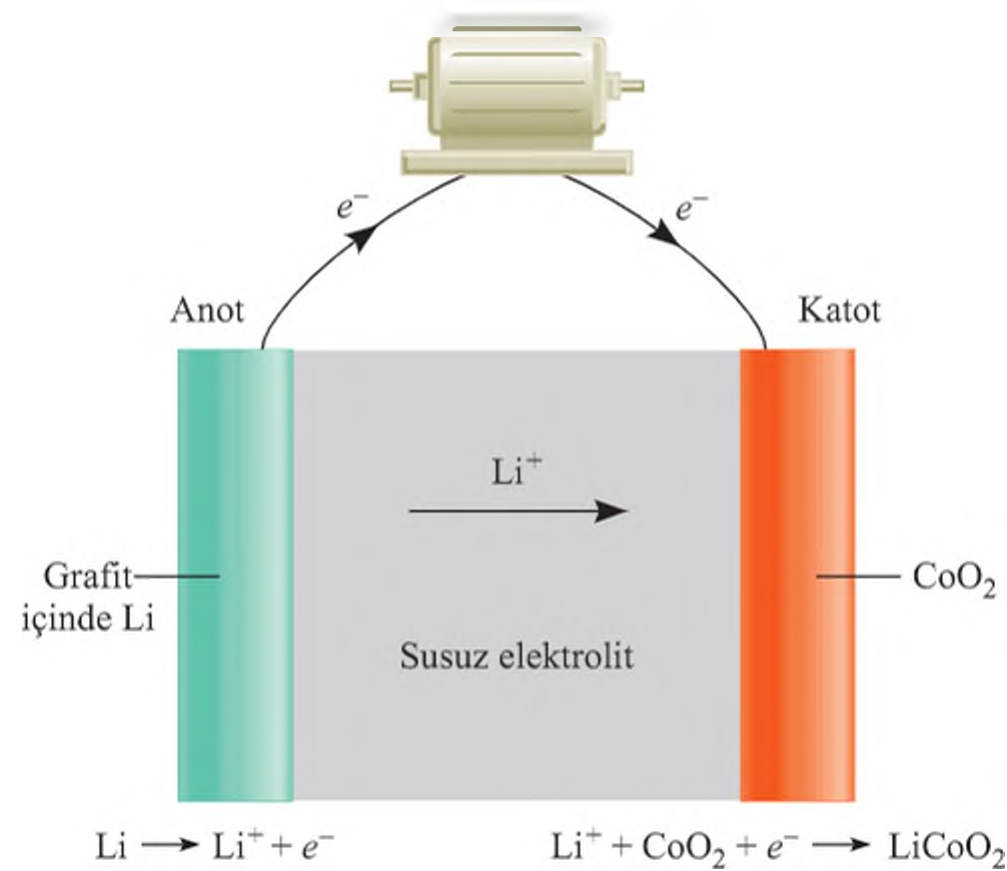
### Lityum – İyon Pilleri

Şekil 18.10 bir lityum–iyon pilinin şematik bir diyagramını göstermektedir. Anot, hem Li atomlarını hem de  $\text{Li}^+$  iyonlarını tutabilen yapısında küçük boşluklar olan iletken bir karbon malzemeden, genellikle grafitten yapılır. Metalin yüksek reaktivliğinden dolayı, susuz elektrolit (organik çözücü artı, çözülmüş tuz) kullanılmalıdır. Pilin boşaltım sırasındaki yarı hücre tepkimeleri aşağıdadır.



Elektrik ve hibrit otomobillerin imalatındaki yeni gelişmeler ile bu araçlara artan ilgi, lityum–iyon pillerine karşı yoğun talebe neden olmuştur. Pek çok karayolu elektrikli araçlarında ve bazı motorlu aygıtlarda kullanılan piller, lityum demir fosfat (LDF) pilleridir. LDF hücrelerinin tasarımı işlevsel olarak Şekil 18.10’da gösterilenle aynı-

**Şekil 18.10** Bir lityum–iyon pili. Lityum atomları anot olan grafit içine gömülmüş olup,  $\text{CoO}_2$  katottur. Çalışma sırasında elektronlar devreyi tamamlamak için dış devreden anottan katoda geçerken, lityum iyonları da susuz elektrolitte anottan katoda geç ederler.



dır, ancak LDF’de katot  $\text{FePO}_4$  olup hücre boşaldıkça katotta  $\text{LiFePO}_4$  oluşur. Bu hücreler düşük ağırlığa sahip olması anotta metalin yükseltgenme eğiliminin yüksek olması gibi diğer lityum–iyon pillerinin birçok üstünlüğünü paylaşırlar. Ayrıca oldukça yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Bunun gibi, LDF hücreleri pek çok kez doldurulabilirler ve önemli bir bozunma olmaksızın çok yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilirler. Bu piller elektrikli aygıtların ilk prototiplerinde kullanılan geleneksel lityum–iyon pil serilerinin neden olduğu yangınlara ilişkin problemlere de engel olurlar. LDF pillerinin diğer üstünlükleri arasında daha az çevresel sorunlar yaratması ile diğer hücrelere göre daha yüksek doldurma kapasitesi sayılabilir. LDF pilleri geleneksel lityum–iyon pillerinden biraz daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak bu durum daha sağlam bir pil gerektiren uygulamalarda kabul edilebilir. İlk LDF hücreleri zayıf iletkenlik göstermekteyken, bu sorun iletkenliği iyileştiren bileşiklerin pillere “doplanması” suretiyle giderilmiştir.

Pil piyasasının hızla büyüyen lityum talebi, bu önemli alkali metalinin temini konusunda sorulara neden olmaktadır. Daha çok Şili, Arjantin ve Çin’den sağlanan lityuma olan talebin, gelecek bir kaç yıl içinde arzı kolayca geride bırakacağı öngörülmektedir. 2010 yılında Afganistan’da büyük çapta bir lityum madeninin bulunması, bu artan talebin karşılanmasını sağlayabilir.

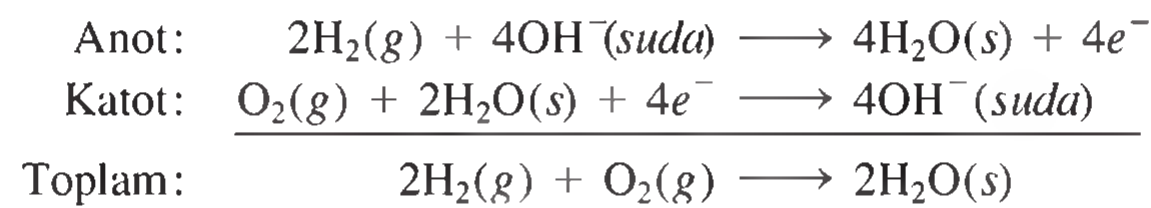
### Yakıt Hücreleri (Pilleri)

Fosil yakıtlar büyük bir enerji kaynağıdır, fakat fosil yakıtların elektrik enerjisine dönüşümünde verim oldukça düşüktür. Metanın yanmasını düşünelim.



Elektrik üretmek için önce tepkimeyle sağlanan ısı suyun buhar haline dönüştürülmesinde kullanılır. Bu buhar da daha sonra türbini ve jeneratörü çalıştırır. Isı enerjisi olarak açığa çıkan enerjinin önemli bir kısmı, her bir basamakta kaybolur ve çevreye verilir. En verimli elektrik santrallerinde bile başlangıçtaki kimyasal enerjinin yalnızca % 40’ı elektrik enerjisine dönüşür. Yanma tepkimeleri de redoks tepkimeleri olduğundan, bunların doğrudan elektrokimyasal anlamda kullanılması arzu edilir ve böylece güç üretiminde verim büyük ölçüde artar. Bu da *işleyişin devamlı olabilmesi için tepkenlerin sürekli olarak sağlanmasını gerektiren bir galvanik hücre, yani yakıt pili* olarak bilinen bir aygıtla sağlanır.

Bir hidrojen–oksijen yakıt pili en basit haliyle potasyum hidroksit çözeltisi gibi bir elektrolit ve iki inert elektrottan oluşur. Aşağıdaki tepkimelerin gerçekleştiği anot ve katot bölmelerinde (Şekil 18.11) hidrojen ve oksijen gazları kabarcıklar halinde çıkar.



Hücrenin standart emk’i Çizelge 18.1’deki veriler yardımıyla aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

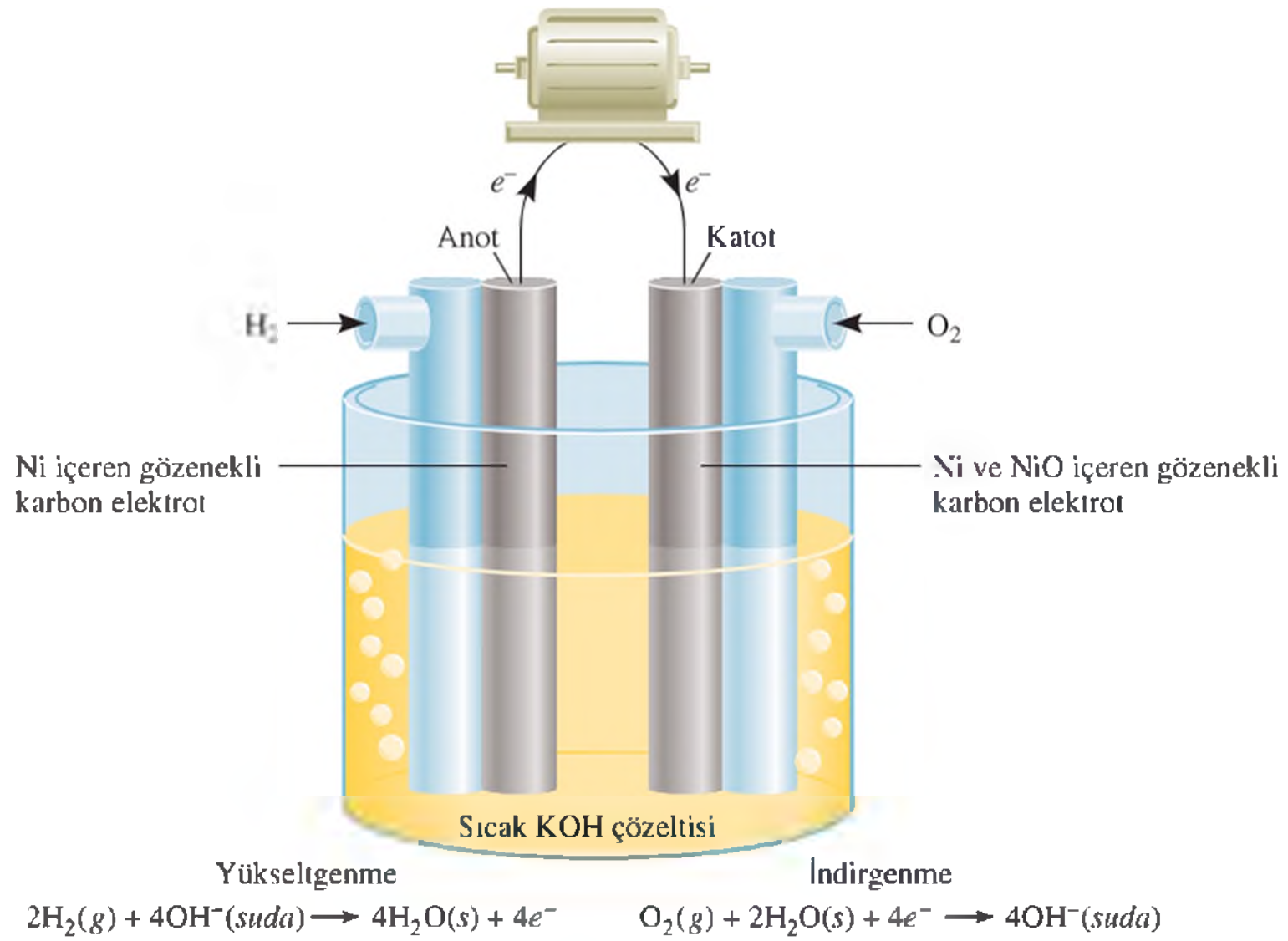
$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^{\circ} &= E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \\ &= 0,40 \text{ V} - (-0,83 \text{ V}) \\ &= 1,23 \text{ V} \end{aligned}$$



Hidrojen yakıt pili ile çalışan, General Motor tarafından üretilen bir araba.

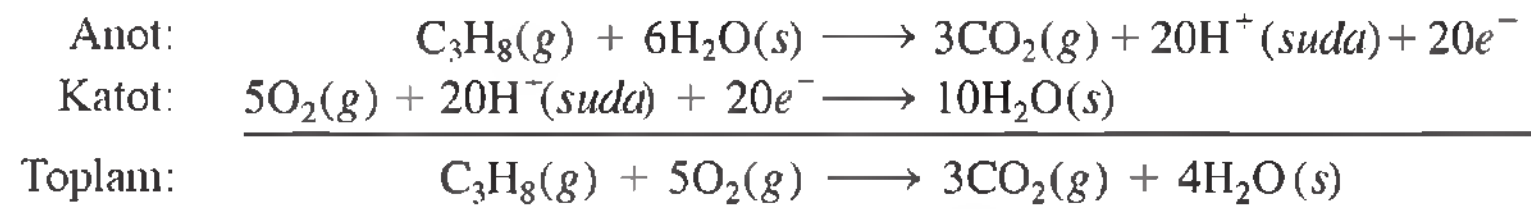


**Şekil 18.11** Hidrojen-oksijen yakıt pili. Ni ve NiO elektrokatalizörleri gözenekli karbon elektrotları içerisinde yer alırlar.



Buna göre, hücre tepkimesi standart hal koşullarında istemlidir. Tepkimenin hidrojenin yanma tepkimesiyle aynı olduğuna, fakat yükseltgenme ve indirgenmenin anot ve katotta ayrı ayrı gerçekleştiğine dikkat ediniz. Standart hidrojen elektrottaki platin gibi, elektrotların iki yönlü işlevi vardır. Elektriksel iletken olarak işlev görürler, elektron transfer basamağından önce moleküllerin başlangıçtaki atom türlerine ayrışmaları için gerekli yüzeyleri sağlarlar. Bu yüzeyler *elektrokatalizörlerdir*. Örneğin Platin, nikel ve rodyum gibi metaller iyi elektrokatalizörlerdir.

H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> sisteminden başka, çeşitli yakıt pilleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri propan-oksijen yakıt pili. Yarı-hücre tepkimeleri şöyledir:



Toplam tepkime propanın oksijenle yanma tepkimesidir.

Diğer pillerden farklı olarak, yakıt pilleri kimyasal enerji depolamazlar. Tepkenler sürekli olarak yeniden sağlanmalıdır ve ürünler sürekli olarak yakıt pilinden uzaklaştırılmalıdır. Bu açıdan yakıt pili pilden çok bir makınaya benzer. Ancak, yakıt hücreleri bir ısı motoru gibi çalışmaz ve enerji dönüşümü açısından aynı termodinamik sınırlamalara tabi değildir (s.793'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasına bakınız).

Uygun dizayn edilen yakıt pillerinin verimi % 70 kadar olabilir, bu da içten yanmalı motor veriminin yaklaşık iki katıdır. Buna ek olarak yakıt pili jeneratörlerinde gürültü, titreşim, ısı transferi, termodinamik kirlilik ve normalde elektrik santrallerinde görülen diğer sorunlar yoktur. Yakıt pillerinin kullanımı günümüzde henüz yaygınlaşmamıştır. Asıl büyük sorun, kirliliğe yol açmayan, uzun süre işlevlerini verimli bir şekilde yapabilen ucuz elektrokatalizörlerin bulunamayışıdır. Günümüzde yakıt pillerinin en başarılı uygulamaları uzay araçlarında yer alır (Şekil 18.12).



**Şekil 18.12** Uzay araçlarında kullanılan hidrojen-oksijen yakıt pili. Pil tarafından üretilen saf su astronotlar tarafından tüketilir.



## Bakterilerin Gücü

**B**akterilerden kullanılabilir elektrik enerjisi üretilirler mi? Evet, bu mümkün. Amherst'te Massachusetts Üniversitesi bilim insanları *Geobacter* türü olarak bilinen bir organizmanın tam da bu işi yaptığını keşfettiler. Son derece hızlı çoğalıp yayılan *Geobacter* normalde akarsu ve göllerin diplerinde yetişir. Enerjilerini ise çürümekte olan organik maddeleri yükseltgeyip karbondioksit üreterek elde ederler. Bu bakteri anaerobik indirgenme-yükseltgenme işleminde, elektron kabul edici türlere [çoğunlukla demir(III) oksit] ulaşmak için, kendi boyutunun 10 katı uzunluğunda dokunaçlara sahiptir.

Massachusetts'teki bilim insanları grafit elektrotlar kullanarak bir bakteri yakıt hücresi yaptılar. *Geobacter* elektrot yüzeyinde doğal olarak büyütülerek, kararlı bir "biyofilm" oluşumu sağlanmaktadır. Genel tepkime aşağıdaki gibidir:

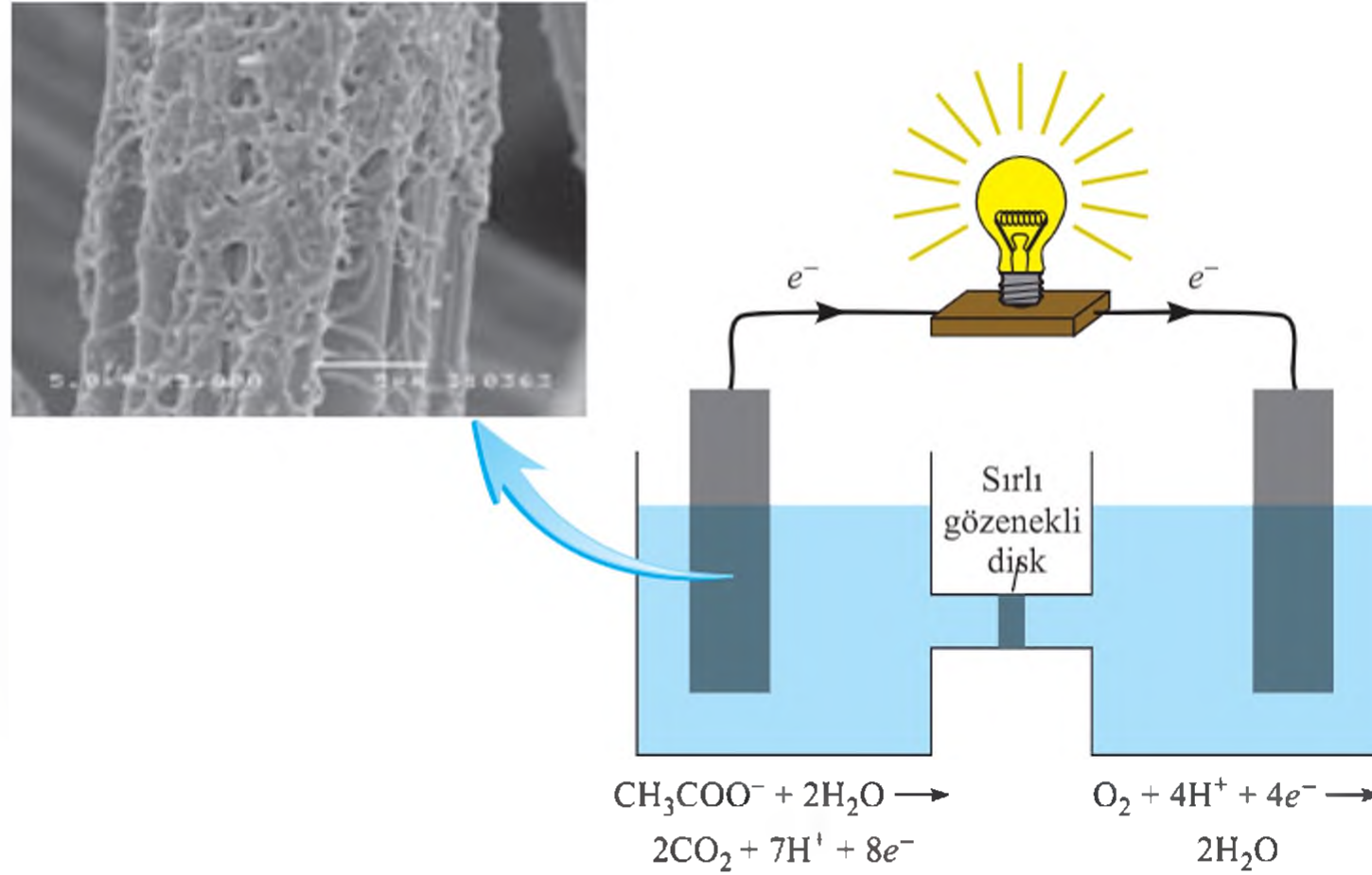


Burada asetat iyonu organik maddeyi temsil eder. Elektronlar doğrudan *Geobacter*'den grafit anoda doğru aktarılırlar ve dış

devreden grafit katoda akarlar. Bu durumda elektron kabul edici tür oksijendir.

Şimdilik bu tür bir yakıt hücresinde üretilen akım düşük düzeydedir. Ancak uygun ilerlemeler olursa bir gün yemek pişirme, aydınlatma ve evlerdeki elektrikli cihazlarda kullanılabilir. Bu tür yakıt hücreleri, örneğin bilgisayarlar ile uzaktan kumanda cihazları için enerji üretmekte kullanılabilir. Bu işlem aynı zamanda çevrenin temizlenmesine de katkı sağlayan arzu edilen bir işidir. İndirgenme-yükseltgenme işleminin sonunda ortaya çıkan ürün bir sera gazı olan karbondioksittir, ancak aynı ürün zaten organik atıkların normal şekilde bozunmasıyla da ortaya çıkacaktır.

*Geobacter*'in yükseltgen gücünün başka bir faydalı sonucu daha vardır. Deneyler, uranyum tuzlarının elektron kabul edicisi olarak demir (III) oksitini yerini alabileceğini göstermektedir. Buna göre, uranyumla kirlenmiş olan yer altı sularına asetat iyonları ile bu bakteriyi ekleyerek, çözünür uranyum (VI) tuzlarını, bu sular evlere ve çiftliklere ulaşmadan önce çözünmeyen uranyum IV tuzlarına indirgeyerek uzaklaştırmak mümkün olacaktır.



Bir bakteri yakıt hücresi. Üstteki şekil grafit bir anotta büyüyen bakterinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüsünü vermektedir. Sırlı gözenekli disk bölmeler arasındaki iyon geçişlerine izin verir.



## 18.7 Korozyon

**Korozyon** terimi genellikle *elektrokimyasal bir işlemle metallerin bozunması* için kullanılır. Çevremizde korozyonun pek çok örneğini görürüz. Demir üzerindeki pas, gümüş üzerindeki kararma, bakır ve pırnç üzerinde oluşan yeşil patine bunlardan birkaçıdır (Şekil 18.13). Korozyon binalar, köprüler, gemiler ve otomobillerde büyük hasarlara neden olur. Metalik korozyonun Birleşik Devletler ekonomisine maliyetinin yılda 200 milyar doların üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu bölümde korozyonda gerçekleşen bazı temel işlemler ve metalleri korozyona karşı korumak için kullanılan yöntemler tartışılacaktır.

**Şekil 18.13** Korozyona örnekler  
(a) paslı bir gemi (b) yarısı kararmış gümüş bir tabak ve (c) 1986 yılındaki restorasyondan önce, patine ile kaplı özgürlük anıtı.



(a)



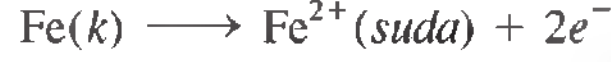
(b)



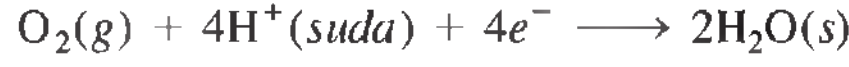
(c)



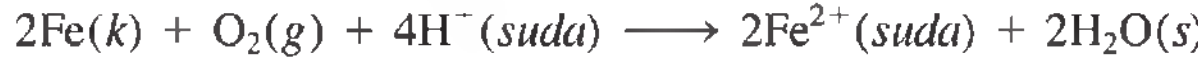
Bu güne kadar korozyonun bilinen en yaygın örneği, demir üzerinde oluşan pas-  
tır. Demirin paslanması için oksijen gazı ve su bulunmalıdır. Korozyon tepkimeleri  
oldukça karışık ve tam olarak anlaşılınmasına rağmen ana basamaklarının aşağıdaki  
gibi olduğuna inanılmaktadır. Metal yüzeyinin bir bölümü, yükseltgenmenin gerçek-  
leştiği anot görevini yapar.



Demirin verdiği elektronlar oksijeni aynı metal yüzeyinin başka bir bölgesi olan  
katotta suya indirger.



Toplam redoks tepkimesi şöyledir.



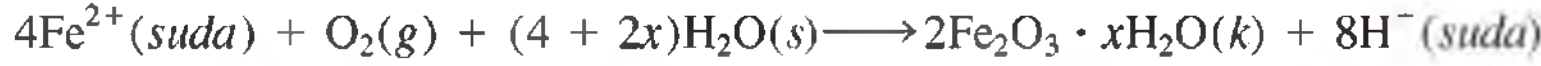
Çizelge 18.1'deki veriler yardımıyla bu işlem için standart emk şöyle bulunur:

$$\begin{aligned} E_{\text{hücre}}^{\circ} &= E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \\ &= 1,23 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) \\ &= 1,67 \text{ V} \end{aligned}$$

Standart emk değerinin pozitif olması pas oluşumunun gerçekleşeceği anlamına gelir.

Demirin paslanmasında yer alan  $\text{H}^{+}$  iyonları, atmosferik karbon dioksitin su ile  
 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 'i oluşumlarıyla sağlanır.

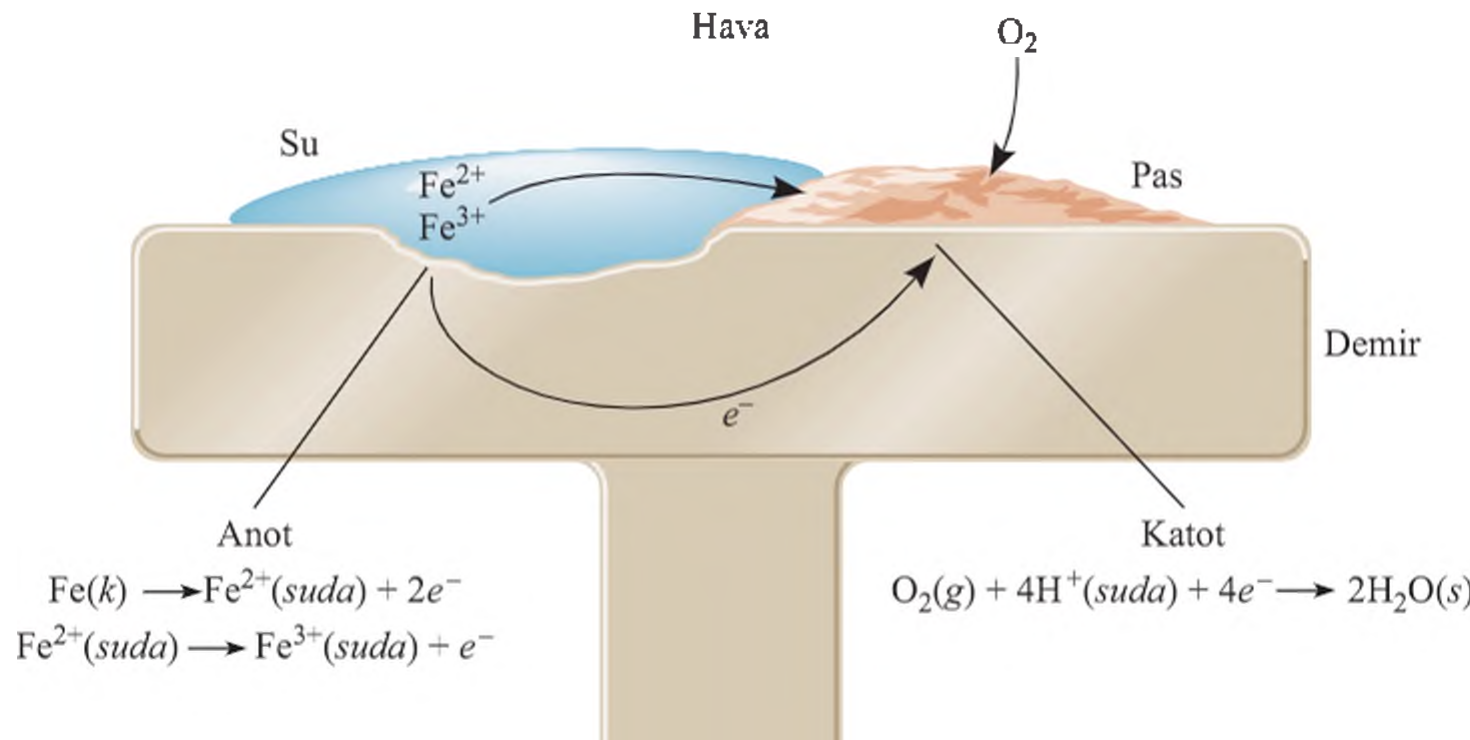
Anotta oluşan  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları, oksijen tarafından tekrar yükseltgenir.



Demir (III) oksidin hidratlaşmış hali pas olarak bilinir. Demir oksit ile birleşen su mik-  
tarı değişir ve bu nedenle  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  formülüyle gösterilir.

Şekil 18.14'de pasın oluşum mekanizması görülmektedir. Burada elektrik devresi  
elektron ve iyonların göçüyle tanımlanır. Bu durum paslanmanın neden tuzlu suda daha  
etkili olduğunu açıklar. Soğuk iklimlerde karları eritmek amacıyla serpilten tuzlar ( $\text{NaCl}$   
veya  $\text{CaCl}_2$ ) otomobiller üzerinde pas oluşumunun önemli nedenlerinden biridir.

Metallik korozyon demirle sınırlı değildir. Örneğin alüminyumı ele alalım.  
Alüminyum, uçak yapımı ve meşrubat kutuları dahil olmak üzere pek çok yararlı işte  
kullanılır. Alüminyumun yükseltgenme eğilimi demirden çok daha fazladır. Çizelge  
18.1'de görüldüğü gibi Al'un standart indirgenme potansiyeli Fe'den daha negatiftir.  
O halde bu standart indirgenme potansiyellerine dayanarak, uçakların yağmur fırtına-  
sında yavaş yavaş korozyona uğramasını veya meşrubat tenekelerinin korozyonla alü-  
minyum yığınlarına dönüşmesini bekleyebilirsiniz. Ancak böyle bir olay gerçekleş-  
mez, çünkü metal havayla etkileştiğinde oluşan çözünmeyen alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

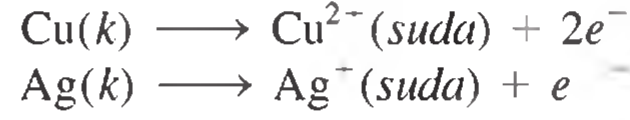


**Şekil 18.14** Pas oluşumu elektrokimyasal bir olaydır.  $\text{H}^{+}$  iyonlarını, sudaki  $\text{CO}_2$ 'in çözünmesiyle oluşan  $\text{H}_2\text{CO}_3$  tarafından sağlanır.



tabakası alüminyumı daha fazla korozyona karşı korur. Öte yandan, demir yüzeyinde oluşan pas ise alttaki metali koruyamayacak kadar gözeneklidir.

Bakır ve gümüş gibi bozuk para yapımında kullanılan metaller de korozyona uğrarlar. Ancak, bu metallerde korozyon çok daha yavaştır.

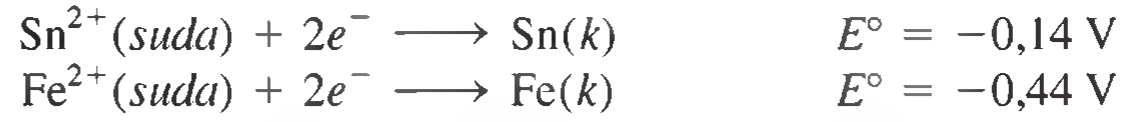


Normal atmosfer koşullarında bakır, bakır karbonat ( $\text{CuCO}_3$ ) tabakası oluşturur. Yeşil renkte patina adı verilen bu tabaka altında bulunan metali korozyondan korur. Benzer şekilde, yiyecek ürünleriyle temas eden gümüş kaplar, gümüş sülfür ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) tabakası oluştururlar.

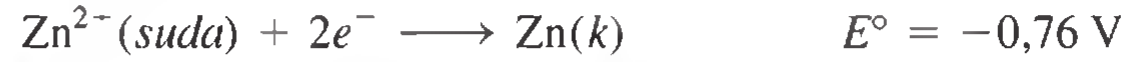
Metalleri korozyondan koruyan pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu pas oluşumunu önlemeyi amaçlar. En yaygın görülen uygulama metal yüzeyini boyayla kaplamaktır. Ancak boya çizilir, çukurcuk olur veya çentikler oluşarak çıplak metalin en küçük bir kısmı bile açığa çıkarsa, pas boya tabakasının altından kabarmaya başlar. Demir metalinin yüzeyi *pasifleşme* adı verilen bir işlemle inaktif yapılabilir. Metal derişik nitrik asit gibi kuvvetli yükseltgen bir madde ile işleme tabi tutulduğunda, metal yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşur. Sodyum kromat çözeltisi soğutma sistemlerine ve radyatörlere pas oluşumunu önlemek için eklenir.

Demirin yükseltgenme eğilimi, bazı metallerle alaşımı yapılarak büyük ölçüde azaltılabilir. Örneğin, paslanmaz çelikte (demir ve krom alaşımı), krom demirin korozyonunu önleyen krom oksit tabakası oluşturur.

Bir demir kap, kalay veya çinko gibi başka bir metal tabakasıyla kaplanabilir. “Kalaylama” demir yüzeyinin ince bir kalay tabakası ile kaplanmasıyla yapılır. Böylece kalay tabakası bozunmadığı sürece pas önlenmiş olur. Ancak yüzey bir kere çizildiğinde paslanma hızla gelişir. Eğer standart indirgenme potansiyellerine bakılırsa, çapraz kurala göre korozyon işlemi demirin anot olarak, kalayın da katot olarak davrandığını görebiliriz.



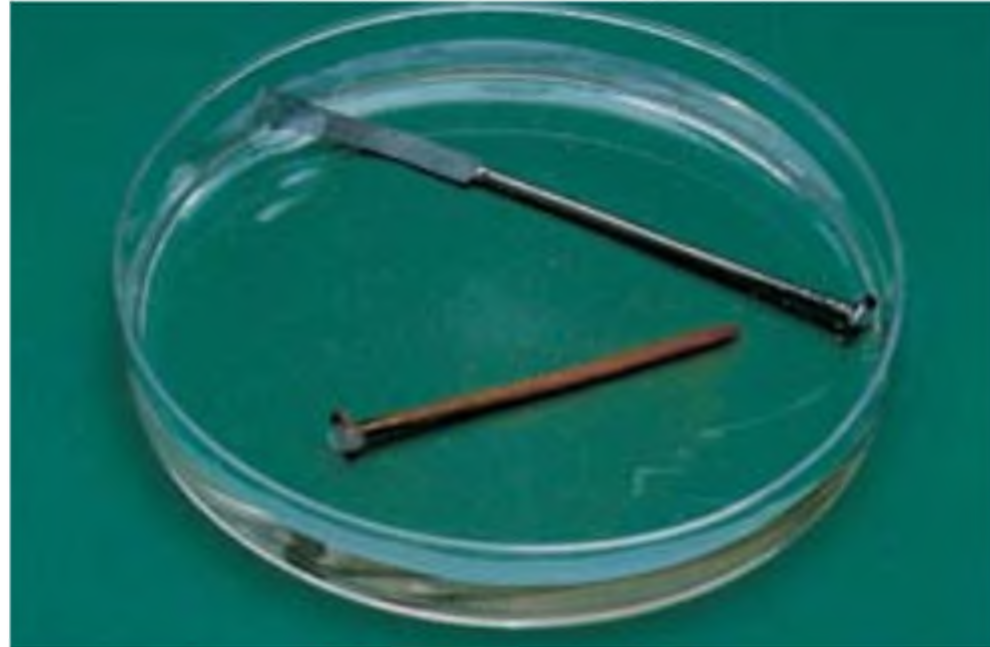
Çinko kaplama veya *galvanize* demir için koruma işlemi farklıdır. Çinko demirden daha kolay yükseltgenir (Çizelge 18.1’e bakınız).

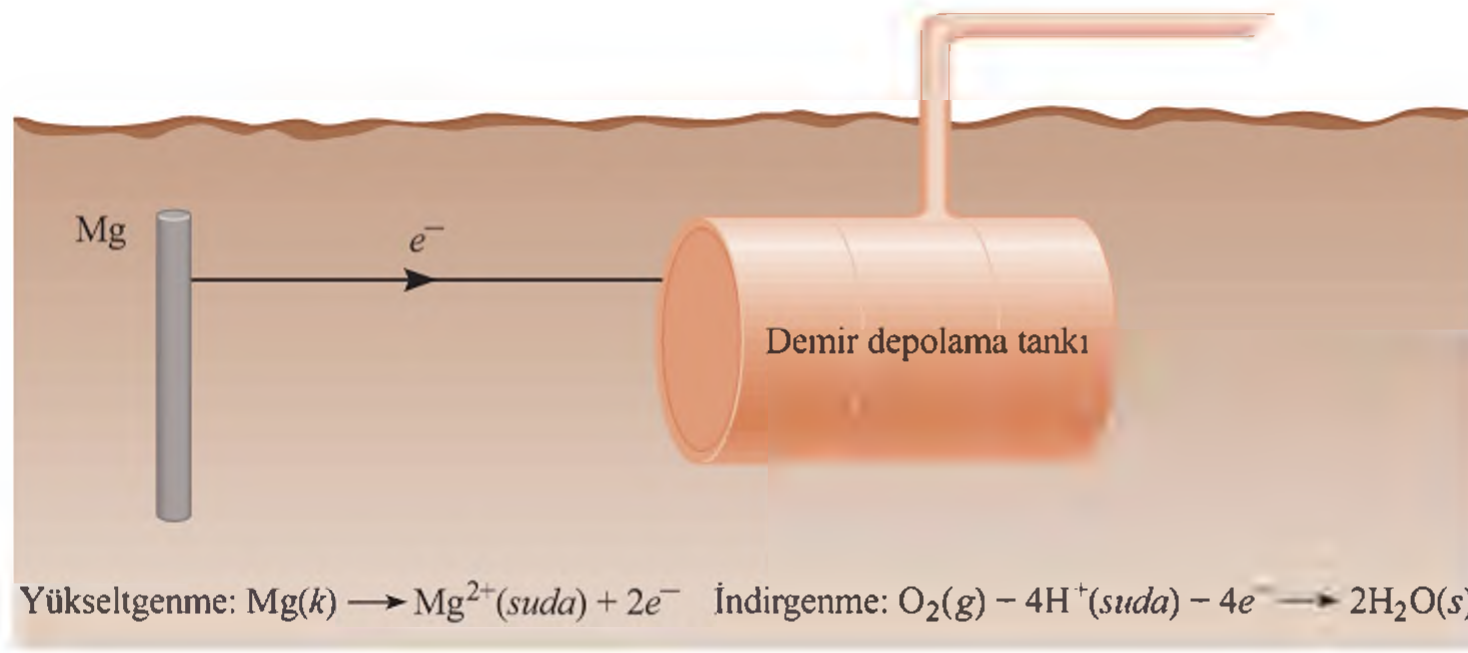


Demir bir çizikle açığa çıksa bile, çinko korozyona uğrar. Bu durumda çinko metali anot, demir ise katot olarak davranır.

*Katodik koruma* metali korozyondan koruyan bir başka yöntemdir. Korunacak olan metal galvanik hücrenin katodudur. Şekil 18.15’te bir çinko parçasının çiviye pas-

**Şekil 18.15** Bir parça çinko şerit tarafından katodik olarak korunan demir çivi suda paslanmaz. Ancak bu şekilde korunmayan demir çivi hemen paslanır.





**Şekil 18.16** Demirden yapılmış bir depolama tankının (katot), daha elektropozitif bir metal olan (anot) magnezyum tarafından katodik korunması. Elektrokimyasal işlemde yalnızca magnezyum tükendiği için, buna bazen "kurban anot" denir.

tan nasıl koruyabildiği gösterilmiştir. Böyle bir koruma olmadığında demir çivi suda hızlı bir şekilde paslanır. Yeraltındaki demir boruların ve demirden yapılmış depolama tanklarının paslanması, demirden daha kolay yükseltgenebilen çinko veya magnezyum gibi metallerin bu boru veya tanklara bağlanmasıyla önlenabilir ya da büyük ölçüde azaltılabilir (Şekil 18.16).

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki metallerden hangisi demirin korunmasında "kurban anot" olarak işlev görebilir? Sr, Ni, Pb, Co.

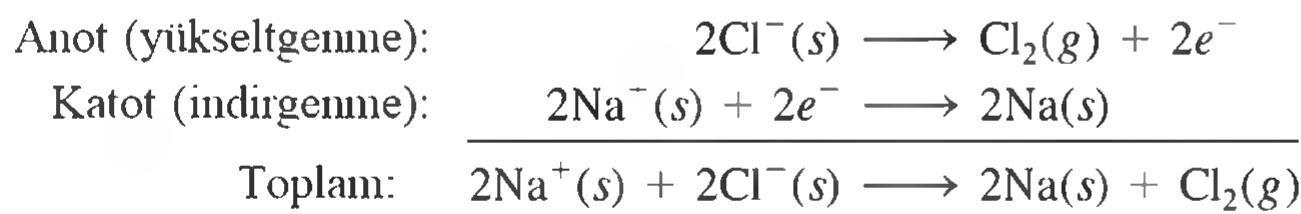
Sayfa 848'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, diş dolgusu ve rahatsızlığının elektrokimyasal bir olaydan kaynaklandığı anlatılmaktadır.

## 18.8 Elektroliz

Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü istemli redoks tepkimelerinin tam tersi olan **elektroliz**, elektrik enerjisi ile istemsiz kimyasal bir tepkimenin yürütülmesi işlemidir. **Elektrolitik hücre** elektrolizin gerçekleştirilmesi için kurulan bir düzenedir. Galvanik hücredeki ilkeler ve işlemlerin aynısı elektrolizde de geçerlidir. Burada bu ilkelere dayalı üç elektroliz örneği verilecektir. Daha sonra elektrolizin nicel uygulamaları incelenecektir.

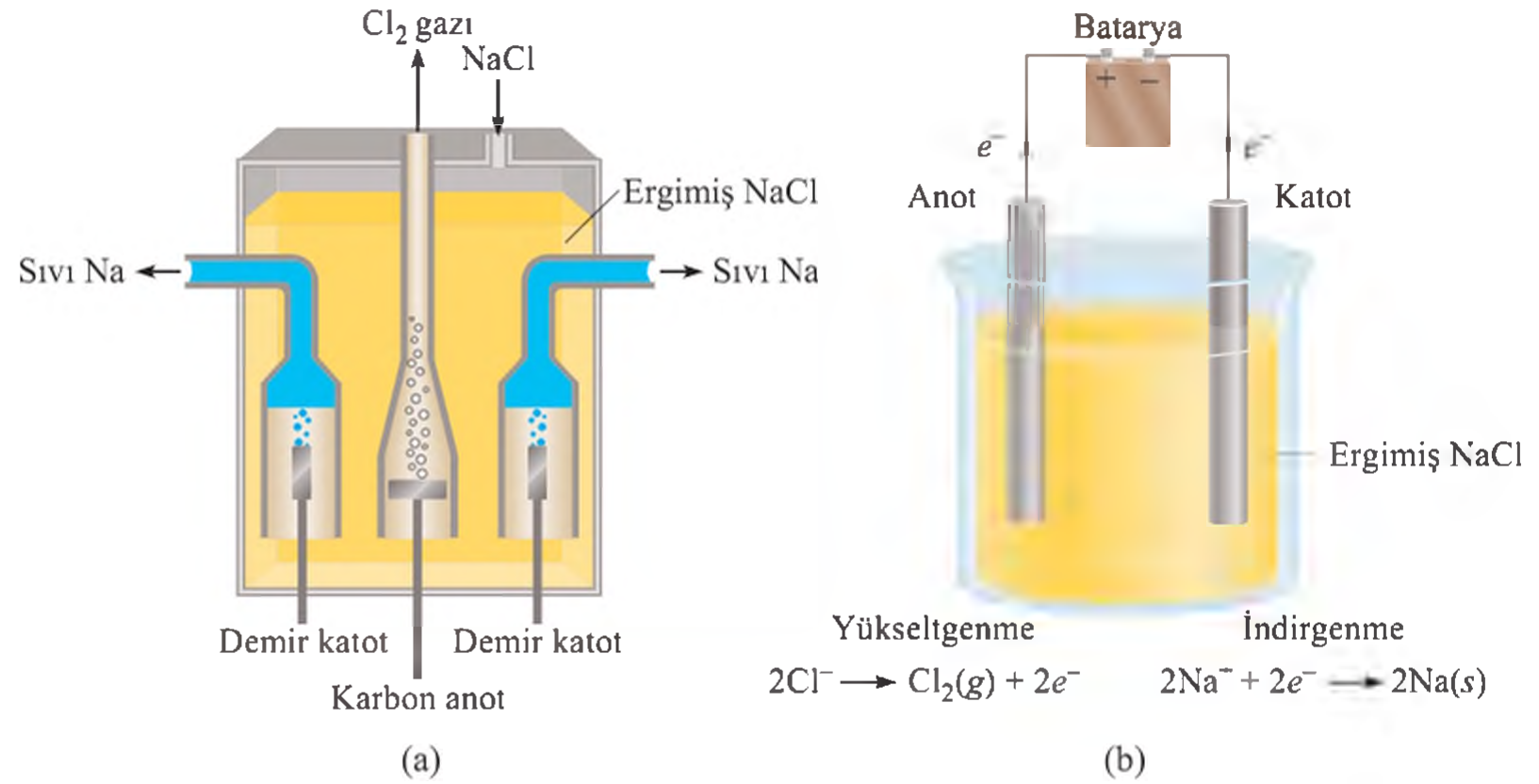
### Sodyum Klorür Eriyiğinin Elektrolizi

İyonik bir bileşik olan sodyum klorürden, erimiş halde iken elektroliz işlemiyle sodyum metali ile klor oluşturulabilir. Şekil 18.17 (a) *Down hücresinin* bir şeması olup NaCl'in elektrolizinde kullanılan bir düzenedir. Erimiş NaCl'de  $\text{Na}^+$  iyonları katyon,  $\text{Cl}^-$  iyonları ise anyondur. Şekil 18.17 (b) ise elektrotlarda yürüten tepkimeleri gösteren basitleştirilmiş bir şemadır. Bu elektrolitik hücre, dışarıdan güç sağlayan bir bataryaya bağlı bir çift elektrottan oluşur. Batarya, "elektron pompası" gibi davranarak yükseltgenmenin meydana geldiği anottan elektronları çekerek, indirgenmenin meydana geldiği katoda pompalar. Elektrotlardaki tepkimeler şunlardır:





**Şekil 18.17** (a) NaCl (e.n. = 801 °C) eriyiğinin elektrolizi için kullanılan ve Down hücresi adı verilen düzenek. Katotda oluşan sodyum metali, sıvı haldedir. Sıvı sodyum metali, erimiş NaCl den daha az yoğun olduğu için, görüldüğü gibi sodyum yüzeye çıkar ve toplanır. Klor gazı anotta oluşur ve en üstte toplanır. (b) Erimiş NaCl'ün elektrolizinde elektrot tepkimelerini gösteren basitleştirilmiş bir şema. İstemsiz tepkimelerin yürütülmesi için güç kaynağı (batarya) gereklidir.

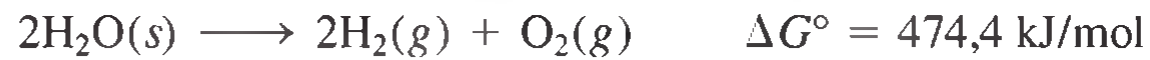


Bu yöntem, saf sodyum metali ve klor gazı eldesinde kullanılır.

Kuramsal hesaplamalar bu elektroliz tepkimesinin yürütmesi için  $E^\circ$  değerinin  $-4$  V dolayında olduğunu, yani istemsiz olduğunu gösterir. Bu nedenle tepkimenin yürütülebilmesi için batarya tarafından *en az* 4 V'luk bir potansiyel uygulanmalıdır. Gerçekte ise, elektrolitik işlemdeki verim ve aşırı gerilim nedeniyle daha yüksek gerilim uygulanması gerekir. Bu konu daha sonra kısaca ele alınacaktır.

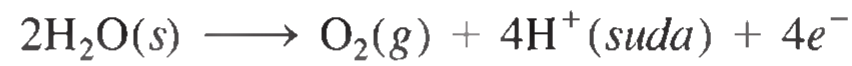
### Suyun Elektrolizi

Normal atmosfer koşulları altında (1 atm ve 25°C) suyun hidrojen ve oksijen gazları oluşturmak üzere ayrıştırılması, istemsiz bir olaydır. Çünkü, tepkimenin standart serbest enerji değişimi oldukça büyük bir pozitif değerdir.

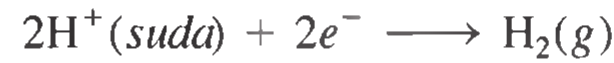


Bu tepkime Şekil 18.18'de gösterilen gibi bir hücrede gerçekleştirilebilir. Bu elektrolitik hücre suya daldırılan (örneğin, platin gibi tepkimeye girmeyen) bir çift inert metal elektrottan oluşur. Elektrotlar güç kaynağına bağlandığında saf suda elektrik akımını taşıyan yeterince iyon bulunmadığından herhangi bir değişim olmaz. (25°C de saf suda yalnızca  $1 \times 10^{-7} \text{ M H}^+$  ve  $1 \times 10^{-7} \text{ M OH}^-$  bulunur.) Ancak, 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde elektrik iletkenliği için yeterince iyon bulunduğundan, elektroliz tepkimesi hemen gerçekleşir. Her iki elektrotta da anında gaz kabarcıkları görilmeye başlar.

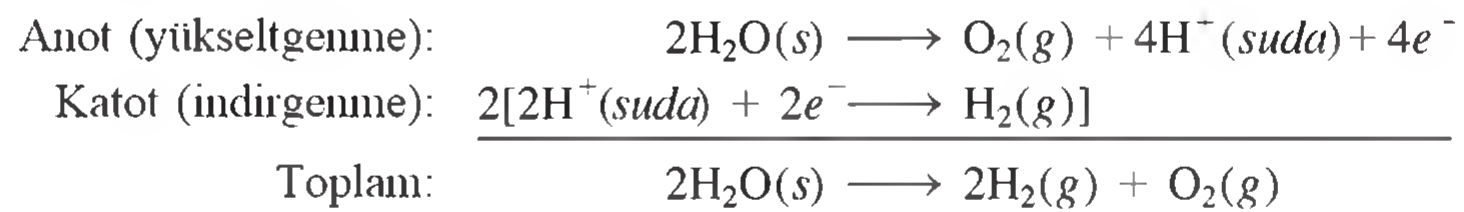
Elektrot tepkimeleri Şekil 18.19'da gösterilmiştir. Anottaki elektrot tepkimesi:



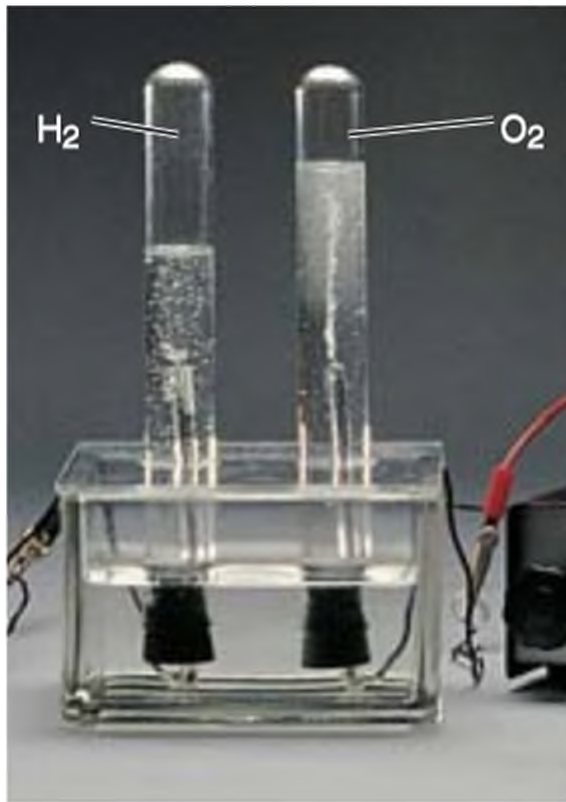
Katottaki elektrot tepkimesi:



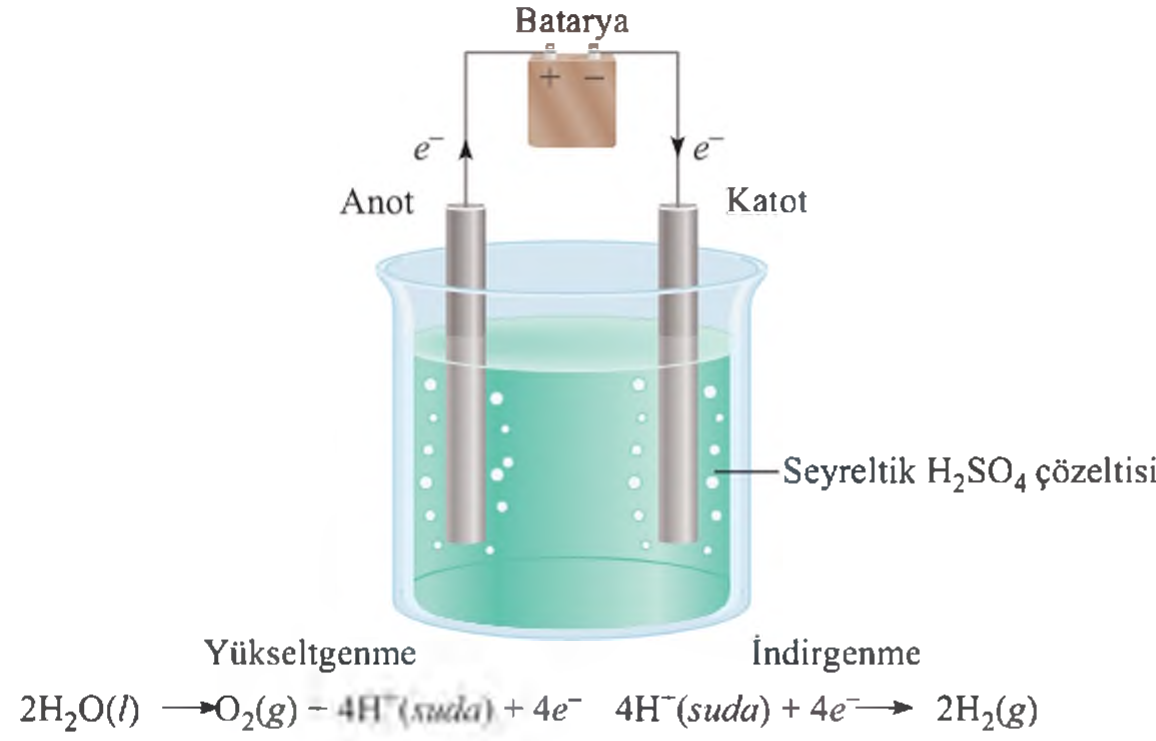
Toplam tepkime:



Burada  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de net bir harcama yoktur.



**Şekil 18.18** Suyun küçük ölçekli elektrolizi için düzenek. Katotta açığa çıkan hidrojen gazının hacmi anotta açığa çıkan oksijen gazının hacminin iki katıdır.



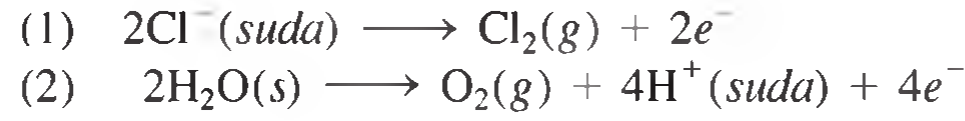
**Şekil 18.19** Suyun elektrolizi sırasında elektrot tepkimelerini gösteren bir düzenek. Elektrotların, galvanik hücreye göre zıt yüklere sahip olduğuna dikkat ediniz. Bir galvanik hücrede anot negatiftir, çünkü dış devreye elektronları anot sağlar. Bir elektrolitik hücrede anot pozitifdir, çünkü güç kaynağı tarafından elektronlar anottan çekilmektedirler.

### Kavramların Değerlendirilmesi

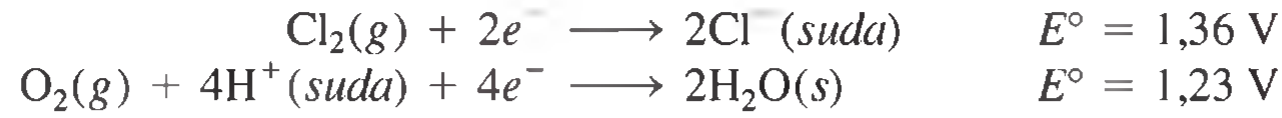
Yukarıda gösterilen elektroliz işlemi için, gerekli olan minimum potansiyel nedir?

### Sulu Sodyum Klorür Çözeltisinin Elektrolizi

Bu elektroliz, değinilen üç elektroliz örneği içerisinde en karmaşık olanıdır. Çünkü sulu sodyum klorür çözeltisinde yükseltgenebilen ve indirgenebilen bir kaç iyon vardır. Anotta olabilecek yükseltgenme tepkimeleri şunlardır:

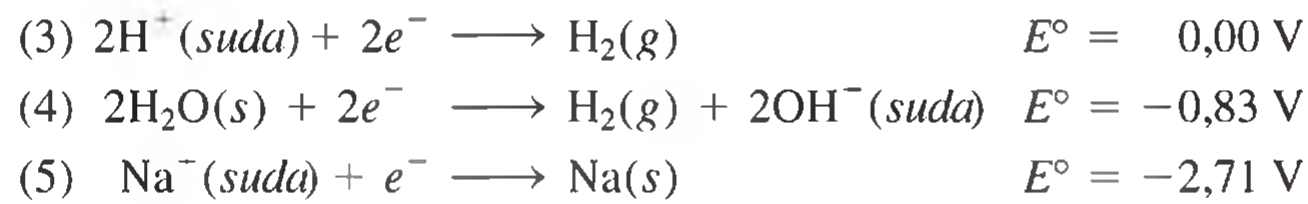


Çizelge 18.1'e bakarsak,



(1) ve (2) için standart indirgenme potansiyelleri çok farklı değildir, ancak verilen değerlere göre öncelikle anotta  $\text{H}_2\text{O}$ 'nın yükseltgenebileceğini söyleyebiliriz. Ancak deneyler anotta  $\text{O}_2$  değil,  $\text{Cl}_2$  gazının çıktığını gösterir! Elektrokimyasal çalışmalarda bazen, bir elektrot tepkimesinin yürütmesi için gerekli gerilim, elektrot potansiyelinin öngördüğünden önemli miktarda daha büyüktür. **Aşırı gerilim**, elektroliz tepkimesinin yürütülmesi için gerçekte gerekli olan gerilim ile elektrot potansiyeli arasındaki farktır.  $\text{O}_2$  oluşumu için aşırı gerilim oldukça yüksektir. Bu nedenle, normal çalışma koşullarında anotta  $\text{O}_2$  yerine  $\text{Cl}_2$  gazı oluşur.

Katotta olabilecek indirgenmeler şöyledir:



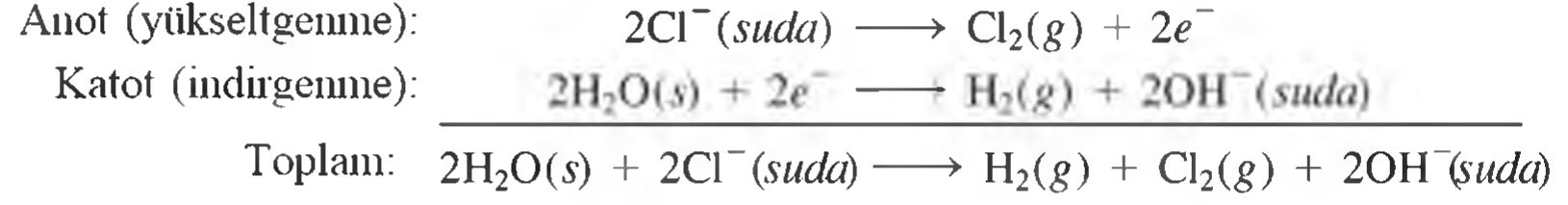
Standart indirgenme potansiyel çok negatif olduğundan, tepkime (5) gerçekleşmez ve elenir. Tepkime (3) standart koşullarda tepkime (4)'e tercih edilir. Eğer çözeltinin pH değeri 7 ise ( $\text{NaCl}$  çözeltisinde böyledir) bu iki tepkimenin gerçekleşmesi eşit olasılık-

$\text{Cl}_2$  molekülü  $\text{O}_2$ 'den daha kolay indirgenmiştir, anotta  $\text{Cl}^-$  iyonunu yükseltmek,  $\text{H}_2\text{O}$ 'yu yükseltmekten normalde daha zor olurdu.



tadı. Ancak burada, katot tepkimesi için tepkime (4)'ü kullanırız, çünkü tepkime (3)'ü mümkün kılmak için  $H^+$  iyonları derişimi çok düşüktür ( $1 \times 10^{-7} M$  dolayında).

Buna göre sulu sodyum klorürün elektrolizinde yarı hücre tepkimeleri şöyledir:



Toplam tepkimede gösterildiği gibi elektroliz sırasında  $Cl^-$  iyonları derişimi azalır,  $OH^-$  iyonları derişimi artar. Buna göre,  $H_2$  ve  $Cl_2$  ile beraber yan ürün olarak çok kullanılan  $NaOH$ 'de sulu çözelti buharlaştırılarak elde edilir.

Elektrolizi analiz ettiğimizde: katyonlar katotta indirgenir, anyonlar anotta yükseltgenir. Ancak ortamdaki türlerin doğasına bağlı olarak sulu elektrolizde, su kendisi yükseltgenebilir ve/veya indirgenebilir.

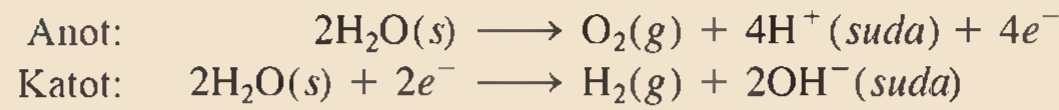
Örnek 18.8 sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ )'ın sulu çözeltisinin elektroliziyle ilgilidir.

### Örnek 18.8

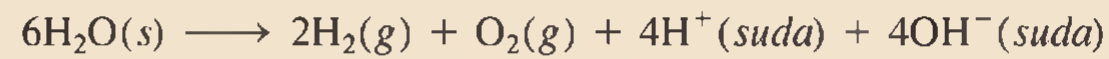
Şekil 18.18'de gösterilen düzenek kullanılarak sulu  $Na_2SO_4$  çözeltisi elektroliz ediliyor. Anot ve katotta oluşan ürünler sırası ile oksijen ve hidrojen gazları olduğuna göre, elektrolizi elektrotlardaki tepkimelere göre açıklayınız.

**İzlenecek Yol** Elektrot tepkimelerine bakmadan önce şu olayları göz önünde bulundurmamız: (1)  $Na_2SO_4$ 'ın hidroliz olmaması nedeniyle çözelti pH'sı 7'ye yakındır. (2)  $Na^+$  iyonları katotta indirgenmez ve  $SO_4^{2-}$  iyonları da anotta yükseltgenmez. Bu sonuçlar daha önce tartışılan sülfirik asit varlığında suyun ve sulu sodyum klorür çözeltisinin elektrolizinden çıkarılmıştır. Bundan dolayı hem yükseltgenme, hem de indirgenme tepkimelerinde sadece su molekülleri yer alır.

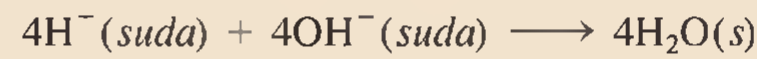
**Çözüm** Elektrot tepkimeleri şunlardır:



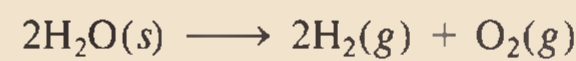
Toplam tepkime katot tepkime katsayılarını iki ile çarpıp anot tepkimesinin toplanmasıyla elde edilir.



Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafındaki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları karışınca aşağıdaki tepkime gerçekleşir.



Eşitliğin her iki tarafındaki  $H_2O$ 'lar birbirini götürünce, toplam tepkime şöyle olur:



**Alıştırma** Sulu  $Mg(NO_3)_2$  çözeltisi elektroliz ediliyor. Anot ve katottaki gaz ürünleri nedir?

$SO_4^{2-}$  iyonları zayıf asit olan  $HSO_4^-$ 'ün konjüge bazıdır. ( $K_a = 1,3 \times 10^{-2}$ ). ancak  $SO_4^{2-}$  iyonlarının hidrolizi ihmal edilir.  $SO_4^{2-}$  iyonları anotta yükseltgenmez.

Berzer problem: 18.46.

### Kavramların Değerlendirilmesi

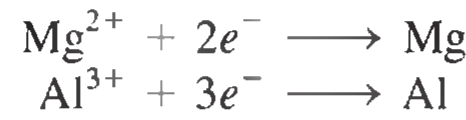
Aşağıdaki elektroliz hücresini, elektrotları belirterek ve yarı hücre tepkimelerini göstererek tamamlayınız. Anot ve katodun işaretlerinin neden galvanik hücredeki tersi olduğunu açıklayınız.



Elektrolizin endüstride özellikle metallerin ekstraksiyonu ve saflaştırılmasında büyük önemi vardır. Bu uygulamalar Bölüm 21'de tartışılacaktır.

### Elektrolizin Nicel Yönü

Elektrolize yönelik nicel yaklaşım ilk olarak Faraday tarafından geliştirilmiştir. Faraday herhangi bir elektrotta oluşan ürün (veya harcanan tepken) kütlesinin hem elektroda taşınan elektrik miktarı, hem de maddenin mol kütlesiyle orantılı olduğunu gözlemlemiştir. Örneğin erimiş NaCl'in elektrolizinde *katotta Na<sup>+</sup> iyonunu bir elektron alarak bir Na atomu oluşur*. 1 mol Na<sup>+</sup> iyonunu indirgemek için katotta Avogadro sayısı ( $6,02 \times 10^{23}$ ) kadar elektron gerekir. Diğer yandan anot tepkimesinin stokiometrisine göre iki Cl<sup>-</sup> iyonlarından 2 mol e<sup>-</sup> anoda taşınır. Benzer şekilde 1 mol Mg<sup>2+</sup> iyonları 2 mol elektron alarak, 1 mol Al<sup>3+</sup> iyonları da 3 mol elektron alarak indirgenir.

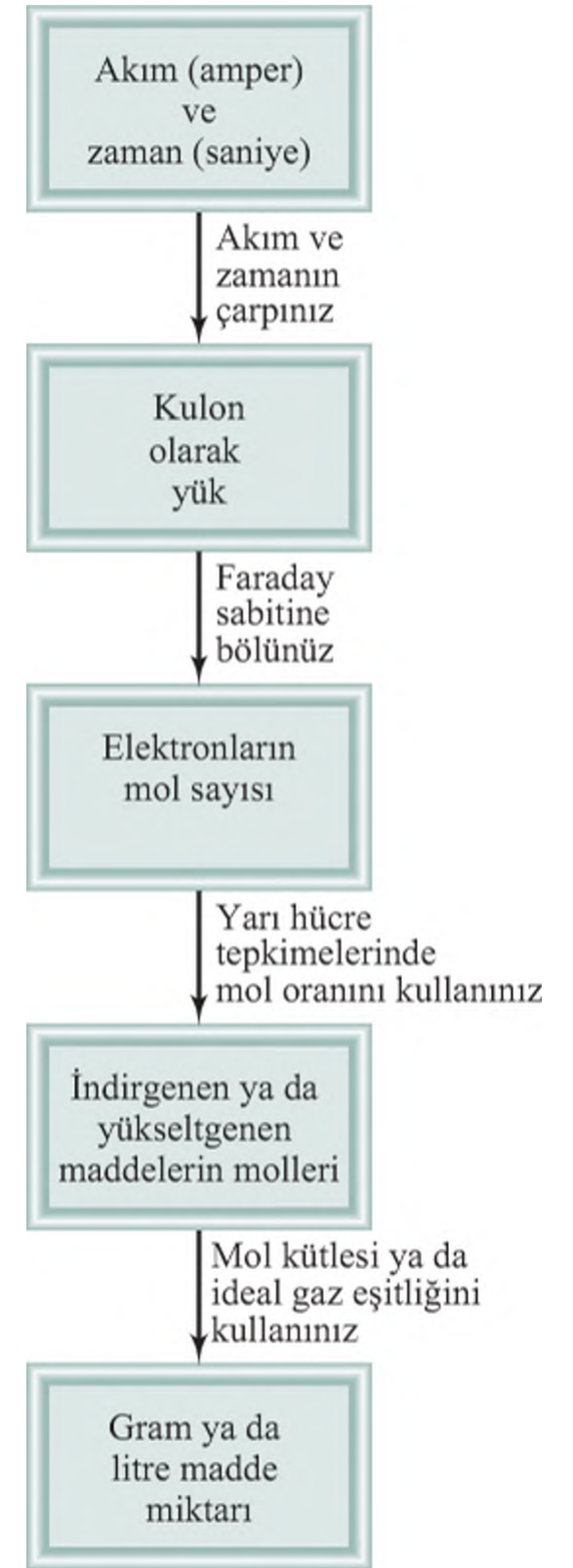


Bu elektroliz deneyinde belirli bir zaman aralığında elektrolitik hücreden geçen akım (amper, A) ölçülür. Elektroliz devresinden geçen yük (kulon, C) ve akım arasındaki bağıntı

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ saniye}$$

şeklindedir. Bir kulon, 1 amperlik akım şiddeti altında 1 saniyede elektrik devresindeki herhangi bir noktadan geçen elektrik yükü miktarıdır.

Şekil 18.20'de elektrolizle oluşan madde miktarını hesaplamak için izlenmesi gereken basamaklar sıralanmıştır. Bir elektroliz hücresindeki erimiş CaCl<sub>2</sub>'ün elektrolizini düşünelim. Bu elektrolizde 1,5 saatte hücreden 0,452 A'lık akım geçtiğini varsayalım. Anot ve katotta oluşan ürünler ne kadardır? Bu tür elektroliz problemlerinin



**Şekil 18.20** Elektrolizde indirgenen ya da yükseltgenen madde miktarlarının hesaplanmasında yer alan basamaklar.

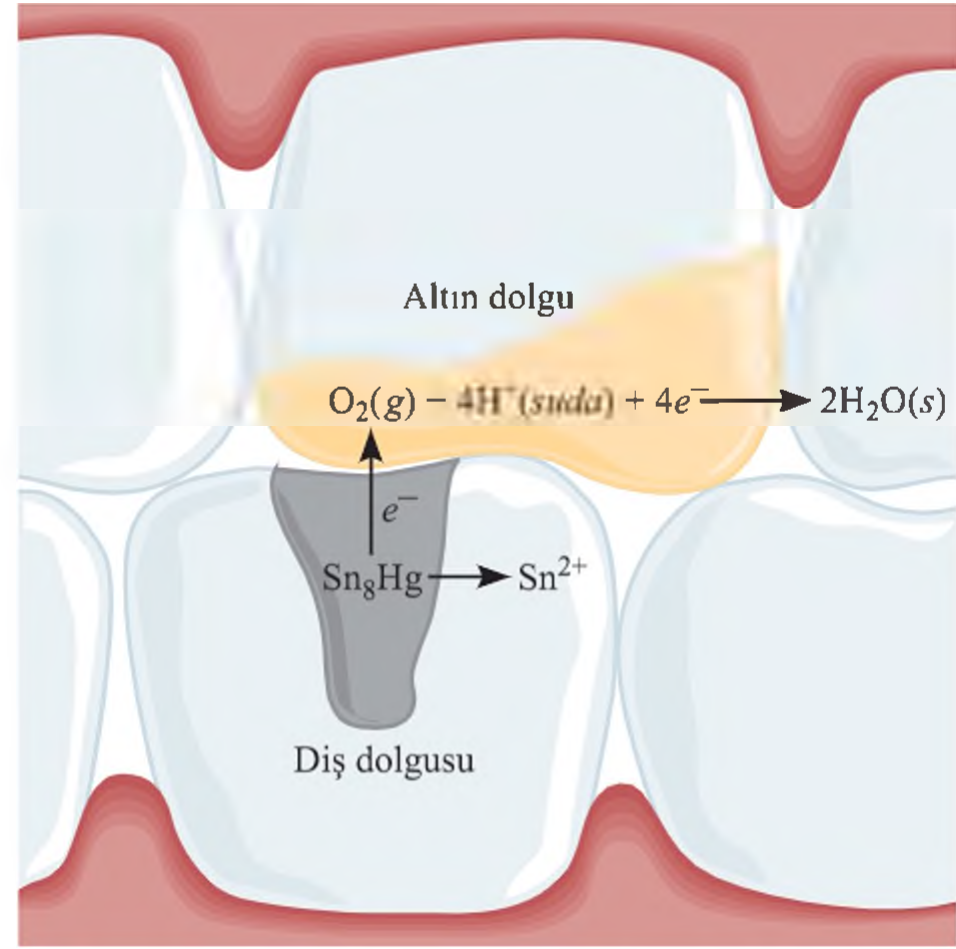


## Diş Dolgusu Rahatsızlığı

Çağdaş diş hekimliğinde çürüten dişleri doldurmakta kullanılan en yaygın malzemelerden biri amalgam dolgu olarak bilinir. (Amalgam, cıvanın başka bir metal veya metallerle birleştirilmesinden meydana gelen bir maddedir.) Dişçilikte kullanılan amalgam dolgusu gerçekte,  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ve  $\text{Sn}_8\text{Hg}$  stokiometrilere karşılık gelen üç katı fazdan oluşur. Bu katı fazlar için standart indirgenme potansiyelleri şöyledir:  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ , 0,85 V;  $\text{Sn}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Sn}$ , -0,05 V ve  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}$ , -0,13 V.

Şekerleme sarmak için kullanılan bir parça alüminyum folyoyu diş dolgusunun üzerine sıkıştırarak ısıtmış olan herkes muhtemelen bir anlığına keskin bir acı hissedecektir. Burada, etki olarak ağızda elektrokimyasal bir pil oluşturulmuş olur. Burada alüminyum folyo anot ( $E^\circ = -1,66$  V), dolgu ise katot işlevi görmekte olup, tükürük ise elektrolit olarak görev yapar. Alüminyum folyo ile dolgu arasındaki temas, pilde kısa devre yaparak, elektrotlar arasında zayıf bir akımın akmasına neden olur. Bu akım dişin hassas sinirlerini uyarak tatsız bir hissin oluşmasına yol açar.

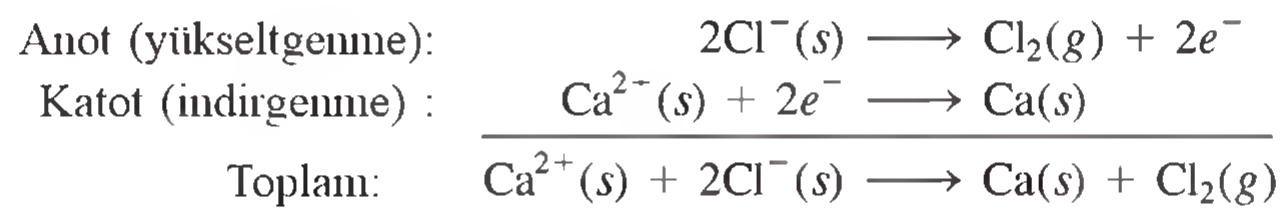
Daha düşük bir elektropozitif metal diş dolgusuna temas ettiğinde de diğer bir tür rahatsızlık yaşanır. Örneğin, dolgu hemen yanındaki dişin altın kaplamasıyla temas ederse, dolguda korozyon meydana gelir. Bu durumda diş dolgusu anot olarak, altın kaplama ise katot olarak görev yapar. Üç fazın  $E^\circ$  değerleri ne bakacak olursak,  $\text{Sn}_8\text{Hg}$  fazının korozyona uğramasının en muhtemel olduğunu görürüz. Bu meydana geldiğinde,  $\text{Sn(II)}$



Altın dolgu ile temas eden diş dolgusunda, korozyon oluşumu.

iyonlarının ağızda salıverilmesi, istenmeyen bir metal tadı ortaya çıkarır. Uzun süren korozyon sonunda dolgunun tekrar değiştirilmesi için diş hekimine gitmek kaçınılmaz olur.

çözümünde ilk basamak anotta yükseltgenen ve katotta indirgenen maddeleri belirlemektir. Eriyikte yalnızca  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları bulunduğundan, burada anot ve katot tepkimeleri bellidir. Yarı hücre ve toplam tepkimeler şöyledir:



Oluşan kalsiyum metalinin ve klor gazının miktarları elektrolitik hücreden geçen elektron sayısına bağlıdır. Başka bir ifadeyle “akım  $\times$  zaman = yük”tür.

$$? \text{ C} = 0,452 \text{ A} \times 1,50 \text{ saat} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ saat}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 2,44 \times 10^3 \text{ C}$$

1 mole  $e^- = 96500 \text{ C}$  ve 1 mole  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının indirgenmesi için 2 mol  $e^-$  gerektiğinden, katotta oluşan Ca metalinin kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$? \text{ g Ca} = 2,44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{40,08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 0,507 \text{ g Ca}$$

Anot tepkimesinde her 2 mol  $e^-$ 'dan 1 mol klor gazı oluştuğu görülür. Buna göre oluşan klor gazının kütlesi:

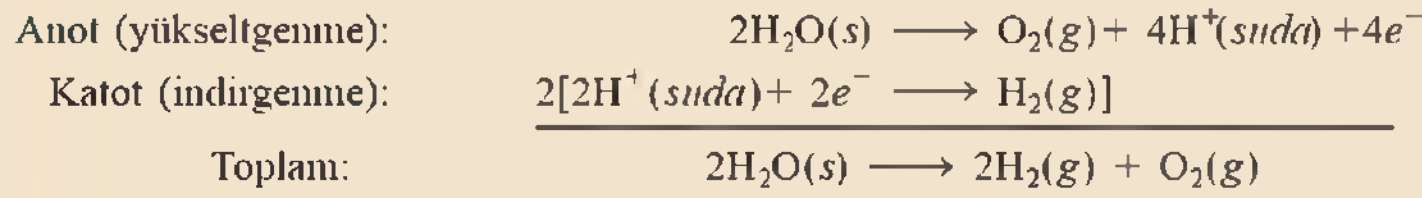
$$? \text{ g Cl}_2 = 2,44 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{70,90 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,896 \text{ g Cl}_2$$

Örnek 18.9'da, yukarıdaki işlemler sulu çözeltilerdeki bir elektroliz için uygulanmaktadır.

### Örnek 18.9

Seyreltik sülfürik asit içeren bir elektrolitik hücreden 1.26 A'lık bir akım 7,44 saatte geçmektedir. Yarı hücre tepkimelerini yazınız ve STP'de (standart basınç ve sıcaklık) çıkan gazların hacimlerini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Yarı hücre tepkimeleri daha önceki işlemiden (s. 844) şöyledir:



Şekil 18.20'ye göre aşağıdaki dönüşüm basamakları uygulanarak  $\text{O}_2$ 'nin mol miktarı hesaplanır:

$$\text{akım} \times \text{zaman} \rightarrow \text{kulon} \rightarrow e^- \text{ molü} \rightarrow \text{O}_2 \text{ molü}$$

Daha sonra ideal gaz eşitliği kullanılarak STP'de  $\text{O}_2$ 'nin hacmi litre olarak hesaplanabilir. Benzer işlem  $\text{H}_2$  için de yapılabilir.

**Çözüm** Önce hücreden geçen elektriğin kulon olarak miktarı hesaplanır:

$$? \text{ C} = 1,26 \text{ A} \times 7,44 \text{ saat} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ saat}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 3,37 \times 10^4 \text{ C}$$

Daha sonra kulon sayısı, elektron mol sayısına çevrilir:

$$3,37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} = 0,349 \text{ mol } e^-$$

Yükseltgenme yarı tepkimesinden 1 mol  $\text{O}_2 = 4 \text{ mol } e^-$  olduğu görülmektedir. Buna göre çıkan  $\text{O}_2$ 'nin mol sayısı:

$$0,349 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol } e^-} = 0,0873 \text{ mol O}_2$$

STP'de 0.0873 mol  $\text{O}_2$ 'nin hacmi şöyledir:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0,0873 \text{ mol})(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1,96 \text{ L}$$

(Devamı)



Hidrojen için de benzer bir hesaplama yapılır. Basitleştirmek için yukarıdaki ilk iki basamak birleştirilir ve oluşan  $H_2$ 'nin mol sayısı hesaplanır.

$$3,37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0,175 \text{ mol } H_2$$

STP'de 0,175 mol  $H_2$ 'nin hacmi şöyledir:

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0,175 \text{ mol})(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \\ &= 3,92 \text{ L} \end{aligned}$$

**Kontrol**  $H_2$  hacminin  $O_2$  hacminin iki katı olduğuna dikkat ediniz (Bakınız Şekil 18.8). Avogadro yasasına göre zaten böyle olması beklenir (aynı sıcaklık ve basınçta, hacim gazların mol sayılarıyla doğru orantılıdır.)

**Alıştırma**  $MgCl_2$  eriyiği içeren bir elektrolitik hücreden 18 saatte sabit bir akım geçmektedir. Eğer bu sürede  $4,8 \times 10^5 \text{ g } Cl_2$  elde edilmişse devreden geçen akım kaç amperdir?

## Anahtar Eşitlikler

$$E_{\text{hücre}}^{\circ} = E_{\text{katot}}^{\circ} - E_{\text{anot}}^{\circ} \quad (18.1)$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{hücre}} \quad (18.2)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{hücre}}^{\circ} \quad (18.3)$$

$$E_{\text{hücre}}^{\circ} = \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (18.5)$$

$$E_{\text{hücre}}^{\circ} = \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.6)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad (18.8)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.9)$$

Bir galvanik hücrenin standart emk'inin hesaplanması.

Serbest enerji değişiminin hücrenin emk'i ile ilişkilendirilmesi.

Standart serbest enerji değişimi ile hücrenin standart emk'inin ilişkilendirilmesi.

Hücrenin standart emk'i ile denge sabiti arasındaki bağıntı.

Hücrenin standart emk'i ile denge sabiti arasındaki bağıntı.

Standart olmayan koşullarda hücrenin emk'inin derişime bağıllığı.

Standart olmayan koşullarda hücrenin emk'inin derişime bağıllığı.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Redoks tepkimeleri elektron transferini içerir. Redoks tepkimeleri iyon-elektron yöntemi kullanılarak denkleştirilebilir.
2. Bütün elektrokimyasal tepkimeler elektron transferini içerir ve bu nedenle redoks tepkimeleri olarak isimlendirilirler.
3. Galvanik bir hücrede elektrik kendiliğinden yani istemli olarak üretilir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri anot ve katotta ayrı ayrı yürür ve elektronlar dış devreden akarlar.
4. Galvanik bir hücre iki kısımdan oluşur. Bunlar yarı-hücrelerdir ve her bir elektrottaki tepkimeler de, yarı-hücre tepkimeleridir. Tuz köprüsü, yarı-hücreler arasında iyonların akışına olanak sağlar.
5. Bir hücrenin emk'i iki elektrot arasındaki gerilimdir. Galvanik bir hücrede dış devreden elektronlar anottan

- katoda doğru akarlar. Çözeltide anyonlar anoda doğru katyonlar katoda doğru hareket ederler.
- 1 mol elektronun taşıdığı elektrik miktarı 96500 C'a eşittir.
  - Standart indirgenme potansiyelleri, yarı-hücre indirgenme tepkimelerinin göreceli olabilirliklerini göstermekte olup, ürünlerin oluşumunun, tepkime yönünün, ve çeşitli maddeler arasındaki redoks tepkimelerinin istemliliğini öngörmeye kullanılabilir.
  - İstemli bir redoks tepkimesinde sistemin serbest enerjisiindeki azalma sistem tarafından çevreye yapılan elektriksel iş veya  $\Delta G = -nFE$ 'ye eşittir.
  - Bir redoks tepkimesi için denge sabiti, hücrenin standart elektrot tepkimesinden bulunabilir.
  - Nernst eşitliği standart olmayan koşullardaki tepken ve ürün derişimleri ile hücrenin emk'i arasındaki bağıntıyı verir.
  - Bir veya daha fazla galvanik hücreden oluşan piller güç kaynağı veya batarya olarak kullanılır. İyi bilinen bataryalardan bazıları Le clanche pili gibi kuru piller, civa batarya ve otomobillerde kullanılan kurşun akümülatör gibi bataryalardır. Yakıt hücreleri ise sürekli sağlanan tepkenlerden elektrik enerjisi üretirler.
  - Demirin paslanması gibi, metallerin korozyonu da bir elektrokimyasal olaydır.
  - Elektrolitik hücrede, bir dış kaynaktan sağlanan elektrik akımı, istemsiz bir kimyasal tepkimenin yürütmesi için kullanılır. Oluşan ürün miktarı veya harcanan tepken miktarı, elektrotlarda aktarılan elektrik miktarına bağlıdır.

## Anahtar Kelimeler

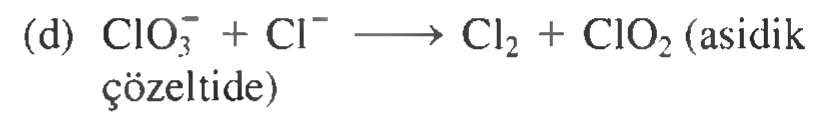
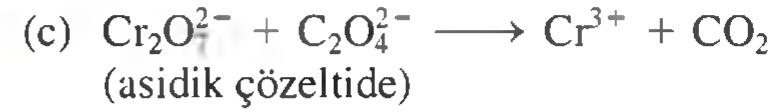
Anot, s. 818	Elektroliz, s. 843	Galvanik hücre, s. 818	Standart indirgenme
Batarya, s. 834	Elektrolitik hücre, s. 843	Yarı-hücre tepkimesi, s. 818	potansiyeli, s. 820
Katot, s. 818	Elektromotor kuvvet (emk) (E), s. 819	Yarı-hücre tepkimesi, s. 818.	
Hücre gerilimi, s. 819	Faraday sabiti (F), s. 826	Nernst eşitliği, s. 830	
Korozyon, s. 840	Yakıt hücresi, s. 837	Aşırı gerilim, s. 845	
Elektrokimya, s. 815		Standart emk ( $E^\circ_{\text{hücre}}$ ), s. 821	

## Sorular ve Problemler

### Redoks Eşitliklerinin Denkleştirilmesi

#### Problemler

- 18.1 Aşağıdaki redoks eşitliklerini iyon-elektron yöntemiyle denkleştiriniz.
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  (asidik çözeltide)
  - $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (asidik çözeltide)
  - $\text{CN}^- + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CNO}^- + \text{MnO}_2$  (bazik çözeltide)
  - $\text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$  (bazik çözeltide)
  - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (asidik çözeltide)
- 18.2 Aşağıdaki redoks eşitliklerini iyon-elektron yöntemiyle denkleştiriniz.
  - $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (bazik çözeltide)
  - $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{SnO}_2^{2-} \longrightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$  (bazik çözeltide)



### Galvanik Hücreler ve Standart Emk( $E^\circ_{\text{hücre}}$ )

#### Tarama Soruları

- 18.3 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: anot, katot, hücre gerilimi, elektromotor kuvvet, standart indirgenme potansiyeli
- 18.4 Bir galvanik hücrenin temel özelliklerini açıklayınız. Hücrenin iki bölmesi birbirinden neden ayrılmıştır?
- 18.5 Tuz köprüsünün işlevi nedir? Tuz köprüsünde ne tür bir elektrolit kullanılmalıdır?
- 18.6 Hücre şeması nedir? 1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  çözeltisine daldırılan bir Al elektrot ve 1 M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisine daldırılan bir Ag elektrottan oluşan bir galvanik hücre için hücre şemasını yazınız.



- 18.7 Bölüm 4'de incelenen redoks tepkimelerindeki yarı tepkimelerle Kesim 18.2'de verilen yarı hücre tepkimeleri arasındaki fark nedir?
- 18.8 Bir Daniell pili (Şekil 18.1) bir kaç dakika çalıştıktan sonra, bir öğrenci pilin emk'nin düşmeye başladığını farkeder. Neden?
- 18.9 Çizelge 2.1'deki bilgileri kullanarak Faraday sabitini hesaplayınız.
- 18.10 Elektrokimyasal bir tepkimenin istemli olmasını standart emk ( $E_{\text{hücre}}$ ) ile açıklayınız.

### Problemler

- 18.11  $25^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  yarı hücre tepkimelerini kullanan bir hücrenin standart emk'ni hesaplayınız. Standart hal koşulları altında yürüten hücre tepkimesinin eşitliğini yazınız.
- 18.12  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ve  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  yarı hücre tepkimelerini kullanan bir hücrenin emk'ni hesaplayınız. Standart hal koşulları altında yürüten hücre tepkimesini yazınız.
- 18.13 Standart hal koşullarında  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunun  $\text{I}^-$  iyonunu  $\text{I}_2$ 'ye yükseltgeyip yükseltgemeyeceğini tahmin ediniz.
- 18.14 Standart hal koşullarında aşağıdaki maddelerden hangisi  $\text{H}_2\text{O}$ 'yu  $\text{O}_2(\text{g})$ 'ye yükseltgeyebilir?  $\text{H}^+(\text{suda})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{suda})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cu}^{2+}(\text{suda})$ ,  $\text{Pb}^{2+}(\text{suda})$ ,  $\text{MnO}_4^-(\text{suda})$  (asit içerisinde).
- 18.15 Aşağıdaki yarı tepkimelere göre,  

$$\text{MnO}_4^-(\text{suda}) + 8\text{H}^+(\text{suda}) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{suda}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$$

$$\text{NO}_3^-(\text{suda}) + 4\text{H}^+(\text{suda}) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$$
 $\text{NO}_3^-$  iyonlarının standart hal koşullarında  $\text{Mn}^{2+}$ 'yi  $\text{MnO}_4^-$ 'ye yükseltgeyip yükseltgemeyeceğini öngörünüz.
- 18.16 Aşağıdaki tepkimeler  $25^\circ\text{C}$ 'de sulu çözeltide istemli midir? Bütün çözünen maddelerin başlangıç derişimlerinin  $1\text{ M}$  olduğunu varsayınız.  
 (a)  $\text{Ca}(\text{k}) + \text{Cd}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{suda}) + \text{Cd}(\text{k})$   
 (b)  $2\text{Br}^-(\text{suda}) + \text{Sn}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{s}) + \text{Sn}(\text{k})$   
 (c)  $2\text{Ag}(\text{k}) + \text{Ni}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{suda}) + \text{Ni}(\text{k})$   
 (d)  $\text{Cu}^+(\text{suda}) + \text{Fe}^{3+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{suda}) + \text{Fe}^{2+}(\text{suda})$
- 18.17 Standart hal koşullarında aşağıdakilerden hangileri daha iyi yükseltgendir? (a)  $\text{Br}_2$  veya  $\text{Au}^{3+}$ , (b)  $\text{H}_2$  veya  $\text{Ag}^+$ , (c)  $\text{Cd}^{2+}$  veya  $\text{Cr}^{3+}$  (d) asidik çözeltide  $\text{O}_2$  veya bazik çözeltide  $\text{O}_2$ .
- 18.18 Standart hal koşullarında aşağıdakilerden hangileri daha iyi indirgendir? (a)  $\text{Na}$  veya  $\text{Li}$ , (b)  $\text{H}_2$  veya  $\text{I}_2$  (c)  $\text{Fe}^{2+}$  veya  $\text{Ag}$ , (d)  $\text{Br}^-$  veya  $\text{Co}^{2+}$ .
- 18.19  $\text{Sn}^{2+} + \text{X} \longrightarrow \text{Sn} + \text{X}^{2-}$  elektrokimyasal tepkimesinde  $E_{\text{hücre}}^\circ = 0.14\text{ V}$  olarak veriliyor.  $\text{X}^{2-}/\text{X}$  yarı tepkimesi için  $E^\circ$  nedir?

- 18.20 Aşağıdaki hücrenin  $25^\circ\text{C}$ 'de  $E_{\text{hücre}}^\circ$  değeri  $1.54\text{ V}$ 'dur.



$\text{U}^{3+}/\text{U}$  yarı hücresi için standart indirgenme potansiyelini hesaplayınız.

### Redoks Tepkimelerinin İstemliliği

#### Tarama Soruları

- 18.21  $\Delta G^\circ$  ve  $K$  değerlerini, bir hücrenin standart emk'ne bağlayan eşitlikleri yazınız. Bütün terimleri açıklayınız.
- 18.22 Bir hücre tepkimesinin  $E^\circ$  değeri pozitif, diğer hücre tepkimesinin negatiftir. Hangi hücre tepkimesi dengede daha fazla ürünlerin oluşumu yönünde ilerler?

### Problemler

- 18.23  $25^\circ\text{C}$ 'de aşağıdaki tepkimenin denge sabiti nedir?  

$$\text{Mg}(\text{k}) + \text{Zn}^{2+}(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{suda}) + \text{Zn}(\text{k})$$
- 18.24  $\text{Sr}(\text{k}) + \text{Mg}^{2+}(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{suda}) + \text{Mg}(\text{k})$  tepkimesinin  $25^\circ\text{C}$ 'deki denge sabiti  $2.69 \times 10^{12}$  dir. Buna göre  $\text{Sr}/\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  yarı hücrelerinden oluşan hücrenin  $E^\circ$  değerini hesaplayınız.
- 18.25 Aşağıdaki tepkimelerin herbiri için standart indirgenme potansiyellerini kullanarak  $25^\circ\text{C}$ 'daki denge sabitlerini bulunuz.  
 (a)  $\text{Br}_2(\text{s}) + 2\text{I}^-(\text{suda}) \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{suda}) + \text{I}_2(\text{k})$   
 (b)  $2\text{Ce}^{4+}(\text{suda}) + 2\text{Cl}^-(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Ce}^{3+}(\text{suda})$   
 (c)  $5\text{Fe}^{2+}(\text{suda}) + \text{MnO}_4^-(\text{suda}) + 8\text{H}^+(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{suda}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{k}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{suda})$
- 18.26  $25^\circ\text{C}$ 'de aşağıdaki tepkimelerin  $\Delta G^\circ$  ve  $K_d$  değerlerini hesaplayınız.  
 (a)  $\text{Mg}(\text{k}) + \text{Pb}^{2+}(\text{suda}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{suda}) + \text{Pb}(\text{k})$   
 (b)  $\text{Br}_2(\text{s}) + 2\text{I}^-(\text{suda}) \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{suda}) + \text{I}_2(\text{k})$   
 (c)  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{suda}) + 4\text{Fe}^{2+}(\text{suda}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{Fe}^{3+}(\text{suda})$   
 (d)  $2\text{Al}(\text{k}) + 3\text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}(\text{suda}) + 6\text{I}^-(\text{suda})$
- 18.27 Standart hal koşullarında sulu çözeltide  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  arasında hangi tepkime kendiliğinden olacaktır? Tepkime için  $\Delta G^\circ$  ve  $K_d$ 'yi hesaplayınız?
- 18.28  $\text{Cu}^+(\text{suda}) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{k})$ , tepkimesi için  $E^\circ = 0.52\text{ V}$  olarak verilmektedir. Buna göre aşağıdaki tepkime için  $25^\circ\text{C}$ 'de,  $E^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  ve  $K$  değerlerini hesaplayınız.  

$$2\text{Cu}^+(\text{suda}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{suda}) + \text{Cu}(\text{k})$$

### Hücrenin Emk ( $E_{\text{hücre}}$ )'sı Üzerine Derişimin Etkisi

#### Tarama Soruları

- 18.29 Nemst eşitliğini yazınız ve bütün terimleri açıklayınız.

- 18.30 Belirli bir  $T$  sıcaklığında aşağıdaki tepkimeler için Nernst eşitliğini yazınız.
- (a)  $\text{Mg}(k) + \text{Sn}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{suda}) + \text{Sn}(k)$
- (b)  $2\text{Cr}(k) + 3\text{Pb}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{suda}) + 3\text{Pb}(k)$

### Problemler

- 18.31  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,25 \text{ M}$  ve  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$  ise  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  yarı hücresinden oluşan bir hücrenin  $25^\circ\text{C}$ 'de potansiyeli nedir?
- 18.32** Aşağıdaki hücre tepkimeleri için  $E^\circ$ ,  $E$  ve  $\Delta G$ 'yi hesaplayınız.
- (a)  $\text{Mg}(k) + \text{Sn}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{suda}) + \text{Sn}(k)$ :  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,045 \text{ M}$ ,  $[\text{Sn}^{2+}] = 0,035 \text{ M}$
- (b)  $3\text{Zn}(k) + 2\text{Cr}^{3+}(\text{suda}) \longrightarrow 3\text{Zn}^{2+}(\text{suda}) + 2\text{Cr}(k)$ :  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,010 \text{ M}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,0085 \text{ M}$
- 18.33  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  yarı hücresi ve SHE'dan oluşan hücrenin standart potansiyelini hesaplayınız. Eğer  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,45 \text{ M}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ atm}$  ve  $[\text{H}^+] = 1,8 \text{ M}$  ise hücrenin emk'i nedir?
- 18.34**  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  yarı hücresi ve  $\text{Pt}/\text{H}^+/\text{H}_2$  yarı hücresinden oluşan bir hücrenin emk'i nedir?  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,050 \text{ M}$  ve  $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ atm}$ 'dir.
- 18.35 Şekil 18.1'e bakarak,  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  oranı ne olduğunda aşağıdaki tepkime  $25^\circ\text{C}$ 'de istemlidir?



- 18.36** Aşağıdaki derişim hücresinin emk'ini hesaplayınız.
- $$\text{Mg}(k) | \text{Mg}^{2+}(0,24 \text{ M}) || \text{Mg}^{2+}(0,53 \text{ M}) | \text{Mg}(k)$$

### Bataryalar ve Yakıt Pilleri

#### Tarama Soruları

- 18.37 Birincil galvanik hücre (yeniden doldurulamayan) ile yeniden doldurulabilen (örneğin akümülatör) arasındaki farkları açıklayınız.
- 18.38 Elektrik üretmede, yakıt hücrelerinin klasik elektrik santrallerine göre üstünlüklerini ve eksikliklerini tartışınız.

### Problemler

- 18.39 Hidrojen–oksijen yakıt pili Kesim 18.6'da açıklanmıştır. (a) 3 saat boyunca 8.5 A akım geçen bir elektrik motorunu çalıştırmak için  $25^\circ\text{C}$  ve 155 atm basınçta depolanan  $\text{H}_2$  gazının hacmi nedir? (b) Motoru çalıştırmak için  $25^\circ\text{C}$ 'da 1,00 atm basınçta yakıt pilinden dakikada kaç litre hava geçirilmelidir? Havanın hacminin % 20'sinin oksijen olduğunu ve hücredeki oksijenin tamamının harcandığını varsayınız. Havanın diğer bileşenleri yakıt pili tepkimesine etki etmemektedir. İdeal gaz davranışının geçerli olduğunu varsayınız.

- 18.40** s. 838'de incelenen propan yakıt pilinin  $25^\circ\text{C}$ 'deki standart emk'ni hesaplayınız. Propan için  $\Delta G^\circ_f = -23,5 \text{ kJ/mol}$ 'dir.

### Korozyon

#### Tarama Soruları

- 18.41 Somunlar ve civatalar da dahil olmak üzere çelik eşyalar ince bir kadmiyum tabakasıyla kaplanır. Kadmiyum tabakasının işlevini açıklayınız.
- 18.42 "Galvanize demir" çinko ile kaplanmış çelik levhadır. "Teneke" kutular ise kalayla kaplı çelik levhalardır. Bu kaplamaların işlevleri ile galvanize demir levhanın veya kalay tenekenin çizik yüzeyiyle temas eden elektrolit nedeniyle oluşan korozyon tepkimelerinin, elektrokimyasını tartışınız.
- 18.43 Yüzeyi kararmış gümüş  $\text{Ag}_2\text{S}$  içerir. Gümüş eşyaların bu kararması,  $\text{NaCl}$  gibi inert bir elektrolit çözelti içeren alüminyum tavada bekletilerek giderilebilir. Bu işlemdeki elektrokimyasal ilkeyi açıklayınız.  $\text{Ag}_2\text{S}(k) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(k) + \text{S}^{2-}(\text{suda})$  yarı hücre tepkimesinin standart indirgenme potansiyeli  $-0,71 \text{ V}$ 'tur.]
- 18.44 Demirin paslanma eğilimi çözeltinin pH'ına nasıl bağlıdır?

### Elektroliz

#### Tarama Soruları

- 18.45 Bir galvaniz hücre (Daniell pili gibi) ile bir elektrolitik hücre arasında ne fark vardır?
- 18.46  $\text{KNO}_3$ 'ün sulu çözeltisinin elektrolizini açıklayınız.

### Problemler

- 18.47 Bir elektrottaki yarı tepkime
- $$\text{Mg}^{2+}(\text{eriyik}) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(k)$$
- şeklinde veriliyor. Elektroda sağlanan 1,00 F elektrik ile kaç gram magnezyum elde edilir?
- 18.48** Erimiş baryum klorürün ( $\text{BaCl}_2$ ) elektrolizinde (a) yarı tepkimeleri yazınız. (b) 30 dakikada 0,50 A'lık bir akımla elde edilen baryum metali kaç gramdır?
- 18.49 Yalnızca elektriğin fiyatını esas alarak, elektrolizle bir ton sodyum üretimi mi yoksa bir ton alüminyum üretimi mi daha ucuzdur?
- 18.50** Erimiş magnezyum klorürün elektroliziyle 1 ton Mg elde etmek için gerekli elektriğin maliyeti 155 \$'dır. (a) 10,0 ton alüminyum, (b) 30,0 ton sodyum, (c) 50,0 ton kalsiyum elde etmek için elektrik fiyatı nedir?
- 18.51 Suyun elektrolizinde yarı tepkimelerden biri.
- $$2\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(\text{suda}) + 4e^-$$

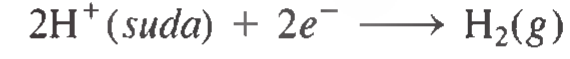


şeklindedir. Eğer 25°C ve 755 mmHg'da 0.076 L O<sub>2</sub> toplanırsa, çözeltiden kaç mol elektron geçer?

- 18.52** (a) 1 atm ve 25°C'de sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden 0.84 L O<sub>2</sub> (b) erimiş NaCl'den 750 mmHg ve 20°C'da 1.50 L Cl<sub>2</sub> (c) erimiş SnCl<sub>2</sub>'den 6.0 gram Sn eldesi için kaç mol elektron gerekir?
- 18.53 4.50 A'lık bir akımla CuBr<sub>2</sub> çözeltisine daldırılmış inert elektrotlarda 1.0 saatte elde edilen Cu ve Br<sub>2</sub> miktarlarını hesaplayınız.
- 18.54** Sulu AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin belirli bir süredeki elektrolizinde 0.67g Ag toplanmaktadır. (a) Ag<sup>+</sup>'nin indirgenme yarı tepkimesini yazınız. (b) Olası yükseltgenme yarı tepkimesi nedir? (c) Kullanılan elektrik miktarını kulon olarak hesaplayınız.
- 18.55 2.35 g metalik kobalt elde edilinceye kadar ergimiş CoSO<sub>4</sub>'ten kararlı bir akım geçiriliyor. Kullanılan elektrik yükü kaç kulondur?
- 18.56** Seri bağlı iki elektrolitik hücreden 3.75 saatte sabit bir elektrik akımı geçiyor. Hücrelerden birinde AgNO<sub>3</sub>, diğesinde CuCl<sub>2</sub> çözeltisi vardır. Bu süreçte birinci hücrede 2.00 gram gümüş toplanmıştır. (a) İkinci hücrede toplanan bakır kaç gramdır? (b) Geçen akım kaç amperdir?
- 18.57  $1.500 \times 10^3$  A'lık akımla, sulu NaCl elektroliti içeren elektroliz hücresinden, klorür gazının saatteki üretim (kg) hızı nedir? Cl<sup>-</sup>'ün yükseltgenmesi için anodun verimi % 93.0'tür.
- 18.58** Elektrolizle krom kaplamada dikromat çözeltisine daldırılan cisimler için, tepkime (denkleştirilmemiş) aşağıdadır.
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{suda}) + e^- + \text{H}^+(\text{suda}) \longrightarrow \text{Cr}(k) + \text{H}_2\text{O}(s)$$
- 25.0 A'lık bir akım uygulanarak yüzey alanı 0.25 m<sup>2</sup> olan bir otomobil tamponuna  $1.0 \times 10^{-2}$  mm kalınlığında bir krom kaplama için kaç saat gerekir? (Kromun yoğunluğu 7.19 g/cm<sup>3</sup> tür)
- 18.59 Bir CuSO<sub>4</sub> çözeltisinden 0.369 g bakırın elektrolitik olarak biriktirilmesi için 25.0 dakika süreyle 0.750 A'lık bir akım geçirilmiştir. Bu bilgilerden bakırın mol kütlelerini hesaplayınız.
- 18.60** Bir CuSO<sub>4</sub> çözeltisinden 304 saniye süreyle 3.00 A'lık akım geçirilerek 0.300 g bakır toplanmıştır. Faraday sabitinin değerini hesaplayınız.
- 18.61 Bir elektroliz deneyinde sulu AgNO<sub>3</sub> çözeltisi içeren hücrede 1.44 g Ag toplanmıştır. Aynı anda seri bağlı sulu XCl<sub>3</sub> çözeltisindeki hücrede X metalin-

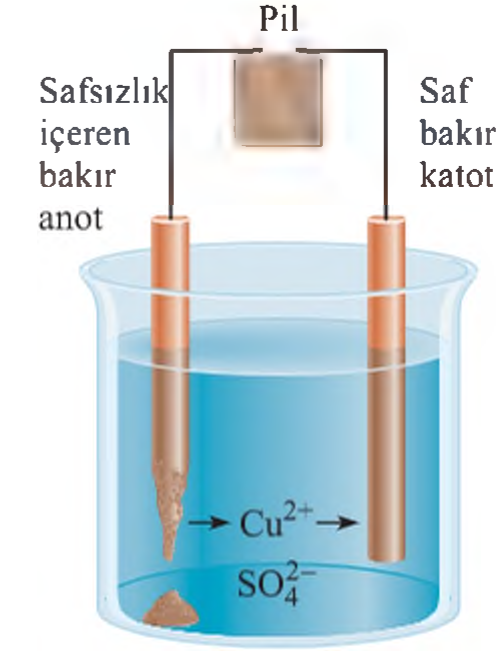
den 0.120 g toplanmıştır. X'in mol kütlelerini hesaplayınız.

- 18.62** Suyun elektrolizindeki yarı tepkimelerden biri



tepkimesidir. 25°C'da 782 mmHg da 0.845 L H<sub>2</sub> toplandığına göre çözeltiden kaç faradaylık elektrik geçer?

- 18.63 10.0 A'lık kararlı bir akım 10.0 dakika süreyle üç elektrolitik hücreden geçmektedir. 0.10 M AgNO<sub>3</sub>, 0.10 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve 0.10 M Au(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Çözeltilerinde oluşan metallerin kütlelerini hesaplayınız.
- 18.64** Bakır metali endüstride aşağıdaki düzenlemeye göre elektrolitik olarak saflaştırılabilir: Anot saf olmayan Cu elektrottan katot ise saf Cu elektrottan yapılmıştır. Elektrotlar bir CuSO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılmıştır. (a) Elektrotlardaki yarı hücre tepkimelerini yazınız. (b) 10 saat süreyle 20 A'lık akım geçmesinden sonra saflaştırılan Cu'nın kütlelerini gram cinsinden bulunuz. (c) Zn, Fe, Au ve Ag gibi safsızlıkların elektrotlarda neden toplanmadıklarını açıklayınız.



### Ek Problemler

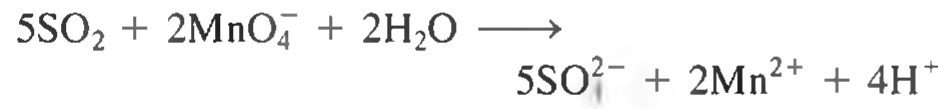
- 18.65 25°C'de 1.00 L 1.0 M ZnSO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılan çinko elektrot ve 1.00 L 1.00 M CuSO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılan Cu elektrottan oluşan bir Daniell pilinden 10.0 A'lık kararlı bir çekiliyor. 1 saat sonraki  $E_{\text{hücre}}^{\circ}$ 'i hesaplayınız. Hacmin sabit kaldığını kabul ediniz.
- 18.66** Bir bakır derişim hücresi, iki Cu elektrotun A ve B olarak işaretlenen iki CuSO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılmasıyla oluşmuştur. 25°C'da bu iki çözeltinin ozmotik basınçları 48.9 atm ve 4.89 atm'dir. İyon çifti oluşumunun olmadığını varsayarak  $E_{\text{hücre}}$  değerini hesaplayınız.
- 18.67 Aşağıdaki redoks tepkimelerinden her biri için (i) yarı tepkimeleri yazınız. (ii) toplam tepkimenin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız. (iii) standart hal koşullarında tepkimeler hangi yönde kendiliğinden yürür:

- (a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ni}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{suda}) + \text{Ni}(\text{k})$   
 (b)  $\text{MnO}_4^-(\text{suda}) + \text{Cl}^-(\text{suda}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{suda}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  (asidik ortam)  
 (c)  $\text{Cr}(\text{k}) + \text{Zn}^{2+}(\text{suda}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{suda}) + \text{Zn}(\text{k})$

**18.68**  $\text{Fe}^{2+}$  içeren bir çözeltinin 25.0 mL'sinin yükseltgenmesi için asidik çözeltide 0.0250 M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'den 26.0 mL gerekmektedir. Aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz ve  $\text{Fe}^{2+}$  nin molar derişimini hesaplayınız.



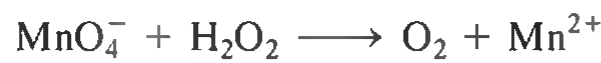
18.69 Asit yağmuru olayının başlıca nedeni, havada bulunan  $\text{SO}_2$ 'dir.  $\text{SO}_2$  derişimi standart bir permanganat çözeltisine karşı titrasyonla aşağıdaki gibi belirlenebilir.



Eğer titrasyon için 7.37 mL 0.00800 M  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi gerekli ise hava örneğinde bulunan  $\text{SO}_2$  kaç gramdır?

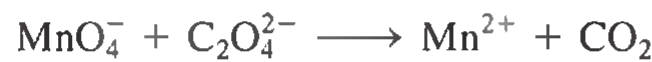
**18.70** Seyreltik bir asit çözeltisinin aşırısında 0.2792 g demir filizi örneği çözölmüştür. Önce demirin tamamı  $\text{Fe}(\text{II})$  iyonlarına dönüştürölmüş ve daha sonra  $\text{Fe}(\text{III})$  iyonlarına yükseltgemek için 23.30 mL 0.0194 M  $\text{KMnO}_4$  gerekmiştir. Filizdeki demirin kütlece yüzdesini hesaplayınız.

18.71 Bir hidrojen peroksit çözeltisinin derişimini, aşağıdaki denkleştirilmemiş tepkimeye göre asidik ortamda standart potasyum permanganat çözeltisine karşı titrasyonla kolayca belirlenebilir.



(a) Yukarıdaki eşitliği denkleştiriniz. (b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisinin 25.00 mL'sinin tamamen yükseltgenmesi için 36.44 mL 0.01652 M  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi gerektiğini göre,  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.

**18.72** Okzalik asit ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) bazı bitki ve sebzelerde bulunur. (a) Asit çözeltisinde aşağıdaki eşitliği denkleştiriniz.



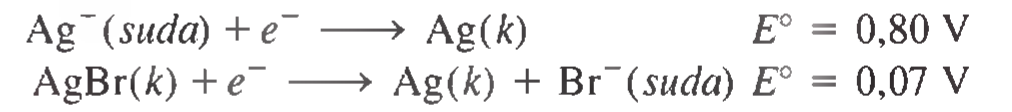
(b) Eğer eşdeğerlik noktasına ulaşmak için 1.00 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  için 24.0 mL 0.0100 M  $\text{KMnO}_4$  gerekirse örnekteki  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün kütle yüzdesi nedir?

18.73 Aşağıdaki çizelgeyi tamamlayınız. Hücre tepkimesi istemli mi, istemsiz mi veya dengede midir? Belirtiniz.

$E$	$\Delta G$	Hücre Tepkimesi
$> 0$		
	$> 0$	
$= 0$		

**18.74** Kalsiyum oksalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) suda az çözöünür bir tuzdur ve bu özelliği kandaki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının miktarını belirlemede kullanılır. Bu işlemden, kandan izole edilen kalsiyum oksalat asitte çözöünür ve Problem 18.72'de açıklandığı gibi standart  $\text{KMnO}_4$  çözöltisine karşı titre edilir. Bir deneyde 10.0 mL'lik bir kan örneğinden ayrılan kalsiyum oksalatın titrasyonunda  $9.56 \times 10^{-4}$  M  $\text{KMnO}_4$  çözöltisinden 24.2 mL gerekmiştir. Buna göre 1 mL kanda kaç mg kalsiyum vardır?

18.75 Aşağıdaki bilgilerden  $\text{AgBr}$ 'ün çözöünürlük çarpımını hesaplayınız.



**18.76** SHE ve  $\text{Ag}^-(\text{suda}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{k})$  tepkimesinin yer aldığı yarı hücrelerden oluşan bir galvanik hücre düşününüz. (a) Standart hücre potansiyelini hesaplayınız. (b) Standart hal koşullarında kendiliğinden (istemli) olan hücre tepkimesini yazınız? (c) Diğer bütün türler standart hal koşullarında tutulduğunda, hidrojen elektrottaki  $[\text{H}^+]$  derişimi: (i)  $1.0 \times 10^{-2}$  M ve (ii)  $1.0 \times 10^{-5}$  M olduğunda hücre potansiyelini hesaplayınız. (d) Bu hücre düzenlemesine dayanarak bir pH metre tasarlayınız.

18.77 346 mL 0.100 M  $\text{AgNO}_3$  çözöltisinde bir gümüş elektrot ve 288 mL 0.100 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  çözöltisinde bir magnezyum elektrot daldırılarak bir galvanik hücre oluşturulmuştur. (a)  $25^\circ\text{C}$ 'da hücrenin  $E$  değerini hesaplayınız. (b) Gümüş elektrotta 1.20 g gümüş toplanıncaya kadar akım oluştuğuna göre tam bu anda hücre potansiyeli,  $E$  değerini bulunuz.

**18.78** Neden sulu  $\text{NaCl}$  çözöltisinin elektroliziyle klor gazının elde edilebildiğini, ancak sulu  $\text{NaF}$  çözöltisinin elektroliziyle flor gazının elde edilemediğini açıklayınız.

18.79 Aşağıdaki derişim hücresinin  $25^\circ\text{C}$ 'daki emk( $E$ ) değerini hesaplayınız.



**18.80** Leclanché pilinde katot tepkimesi şöyle verilir:



Eğer başlangıçta hücrede 4.0 g  $\text{MnO}_2$  varsa, Leclanché pili 0.0050 A'lık bir akımı kaç saat sağlayabilir, hesaplayınız. ( $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının aşırısının bulunduğunu varsayınız)

18.81 Örnek 18.8'de verilen elektrot tepkimelerini deneysel olarak doğrulamamız istenmektedir. Düzenek ve çözöltiye ilaveten, size biri mavi diğeri kırmızı iki turnusol kağıdı verilmektedir. Bu tepkimeleri ispatlamak için hangi basamakları izlersiniz?



- 18.82** Civa(I) iyonlarının çözeltide  $\text{Hg}^+$  şeklinde mi yoksa  $\text{Hg}_2^{2+}$  şeklinde mi bulunduğunu uzun yıllar boyunca netlik kazanmamıştır. Bu iki olasılık arasındaki ayrımı belirlemek için aşağıdaki sistemi kurabiliriz.



A çözeltisi litrede 0,263 g Civa(I) nitrat ve B çözeltisi litrede 2,63 g Civa(I) nitrat içermektedir.  $18^\circ\text{C}$ 'da böyle bir hücrenin ölçülen emk(E) değeri 0,0289 V ise, Civa(I) iyonlarının hangi yapıda olduğu hakkında ne söyleyebilirsiniz?

- 18.83** Sulu bir KI çözeltisine bir kaç damla fenolftalein damlatılarak aşağıda görüldüğü gibi elektroliz ediliyor.



Anot ve katotta ne gözlediğinizi belirtiniz. (İpucu: Moleküler iyot suda az miktarda çözünür, ancak  $\text{I}^-$  iyonları varlığında kahverengi  $\text{I}_3^-$  iyonlarına döner. Bakınız Problem 12.102)

- 18.84** 1,56 g magnezyum metali parçası,  $25^\circ\text{C}$ 'de 100,0 mL 0,100 M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisine konuyor. Denge, çözeltideki  $[\text{Mg}^{2+}]$  ve  $[\text{Ag}^+]$  derişimlerini hesaplayınız. Tepkimeye girmeden kalan magnezyumun kütlesi nedir? Hacim sabit kalmaktadır.
- 18.85** Bakır ve çinko elektrotlar kullanarak oluşturulan bir galvanik hücrede, hangisinin katot hangisinin anot olabileceğini belirleyen bir deney tasarlayınız.
- 18.86** Asidik bir çözelti bakır elektrotlar kullanılarak elektroliz ediliyor. 1,18 A'lık sabit bir akım  $1,52 \times 10^3$  saniye uygulanıyor ve bu işlem anotta 0,584 g'lık bir kayba neden oluyor. (a) Katotta üretilen gaz nedir ve bu gazın normal koşullardaki hacmi nedir? (b) Bir elektron yükü  $1,6022 \times 10^{-19}$  C olarak verildiğine göre Avogadro sayısını hesaplayınız. Cu'nun  $\text{Cu}^{2+}$ 'ye yükseltgendini varsayınız.
- 18.87**  $\text{Al}^{3+}$  iyonları içeren bir elektroliz deneyinde 0,352 A'lık bir akım kullanıldığında 60,2 g Al elde ediliyor. Elektroliz süresi kaç dakikadır?
- 18.88** Amonyakın yükseltgenmesini düşünersek:



(a) Bu tepkime için  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız. (b) Eğer bu tepkime bir yakıt hücresinde kullanılsaydı, standart hücre potansiyeli ne olurdu?

- 18.89** Altın(III) tuzu içeren sulu bir çözeltinin elektroliziyle katotta metalik altın toplanır ve anotta genellikle oksijen gazı çıkar. (a) Eğer katotta 19,26 g Au toplanırsa,  $23^\circ\text{C}$  ve 747 mmHg'da açığa çıkan  $\text{O}_2$ 'nin hacmini (litre olarak) hesaplayınız. (b) 2,00 saatlik bir elektrolitik işlemdeki akım nedir?

- 18.90** Elektroliz deneyi yapan bir öğrenci iki elektrolitik hücreden aynı miktarda elektrik geçiriyor. Hücrelerden birinde gümüş tuzu, diğerinde altın tuzu bulunmaktadır. Belli bir süre sonra katotlarda 2,64 g Ag ve 1,61 g Au toplanıyor. Altın tuzunda altının yükseltgenme basamağı nedir?

- 18.91** Çok karlı ve soğuk iklimde yaşayan insanlara, kışın otomobillerini bıraktıkları garajlarını ısıtmaları önerilir. Bu önerinin elektrokimyasal temeli nedir?

- 18.92**  $2\text{Hg}_2^{2-}(\text{suda}) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2-}(\text{suda}) \quad E^\circ = 0,92 \text{ V}$   
 $\text{Hg}_2^{2-}(\text{suda}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(s) \quad E^\circ = 0,85 \text{ V}$

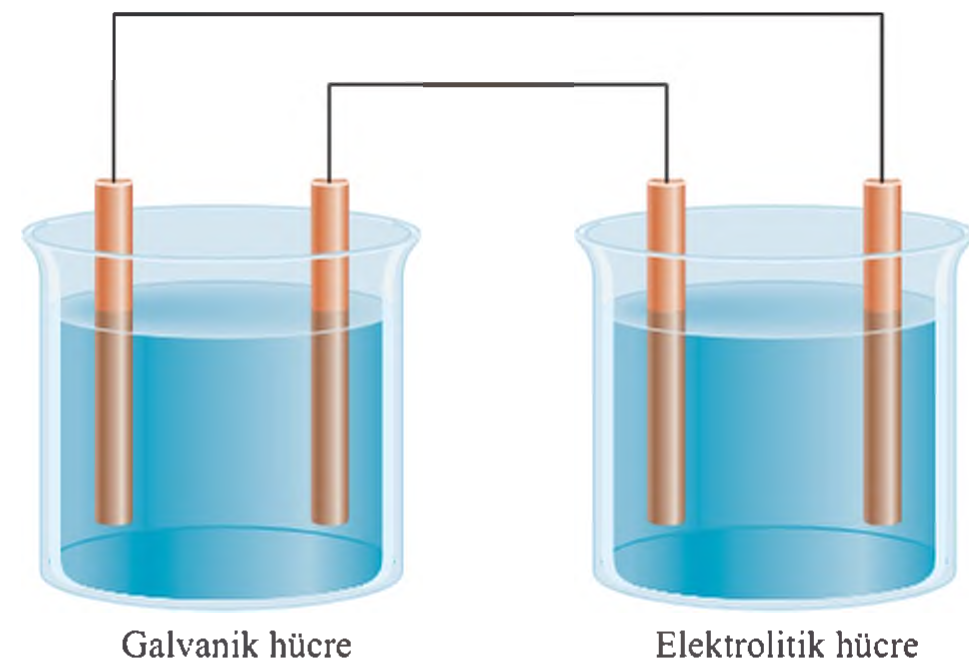
veriliyor.  $25^\circ\text{C}$ 'da aşağıdaki tepkime için  $\Delta G^\circ$  ve  $K$ 'yı hesaplayınız.



(Son tepkime, bir yarımlama tepkimesine örnektir. Yani bir yükseltgenme basamağındaki tür, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiştir.)

- 18.93** 1,0 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılan bir Fe elektrot ile 1,0 M  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılan Sn elektrot'un  $E_{\text{hücre}}^\circ$  değeri 0,30 V'dur. Aynı şekilde 1,0 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılan bir Fe elektrot ile 1,0 M  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  çözeltisine daldırılan Cr elektrottan oluşan galvanik hücre için  $E_{\text{hücre}}^\circ = 0,30 \text{ V}$ 'tur.  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  ve  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  için Standart indirgenme potansiyelleri farklı olmasına rağmen gözlenen bu durumu açıklayınız.

- 18.94**



Şekilde görüldüğü gibi galvanik bir hücre elektrolitik bir hücreyle bağlıdır. Elektrotları anot ve katot olarak işaretleyiniz. Elektronların teldeki hareketini ve çözeltideki kation ve anyonların hareketini gösteriniz. Basit olsun diye galvanik hücre için tuz köprüsü gösterilmemiştir.

- 18.95 Flor ( $F_2$ ) potasyum florür (KF) içeren sıvı hidrojen florürün (HF) elektroliziyle elde edilir. (a) Yarı hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. (b) KF kullanılmasının amacı nedir? (c) 502 A'lık bir akımla 15 saatlik elektrolizden sonra 24 °C ve 1.2 atm'de elde edilen  $F_2$  hacmini litre olarak hesaplayınız.
- 18.96 300 mL NaCl çözeltisi 6.00 dakika süreyle elektroliz ediliyor. Eğer elektroliz soması çözeltinin pH'sı 12.24 ise, kullanılan ortalama akımı hesaplayınız.
- 18.97 Endüstride bakır elektrolizle saflaştırılır. Bu işlemde saf olmayan bakır anot, saf bakır ise katot olarak kullanılır ve elektrotlar  $CuSO_4$  çözeltisine daldırılır. Elektroliz sırasında anottaki bakır çözeltiye  $Cu^{2+}$  halinde geçerken bu bakır iyonları katotta indirgenir. (a) Elektroliz işleminde yarı hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. (b) Anotta Zn ve Ag kirlilikleri olduğunu varsayınız. Elektroliz sırasında bu safsızlıklara ne olacağını açıklayınız. (c) 18.9 A'lık bir akımla 1.00 kg Cu elde etmek için kaç saat gerekir?
- 18.98 Platin tuzunun sulu çözeltisi 2.50 A'lık bir akımla 2.00 saat elektroliz ediliyor. Sonuç olarak katotta 9.09 g metalik Pt oluşuyor. Bu çözeltideki Pt iyonlarının yükünü hesaplayınız.
- 18.99 1.0 M  $Mg(NO_3)_2$  içine daldırılan bir magnezyum elektrot ile 1.0 M  $Cd(NO_3)_2$  çözeltisine daldırılan bir kadmiyum elektrottan oluşan bir galvanik hücre düştürünüz. Bu hücre için  $E^\circ$  değerini hesaplayınız; katot, anot ve elektronun akış yönünü gösteren bir şema çizin.
- 18.100 Seyreltik sülfürik asit çözeltisi içeren bir hücreden 3.40 saat süreyle 6.00 A'lık bir akım geçmektedir. Anotta STP'de açığa çıkan  $O_2$  gazı 4.26 L ise, bir elektronun yükünü kulon olarak hesaplayınız.
- 18.101 Altın derişik nitrik asit veya derişik hidroklorik asitte çözünmez. Ancak bu asitlerin karışımında (hacimce 1 kısım  $HNO_3$  ve üç kısım HCl) çözünür. Bu karışıma *kral suyu* denir. (a) Bu tepkime için denkleştirilmiş eşitliği yazınız. (*İpucu:* Ürünler arasında  $HAuCl_4$  ve  $NO_2$  vardır.) (b) Burada HCl'nin işlevi nedir?
- 18.102 Çok kullanılan galvanik hücrelerin neden 1.5 V ile 2.5 V arasındaki değerden daha fazla gerilim veremediklerini açıklayınız. 5 V veya daha fazla bir gerilim üretebilen galvanik hücreleri geliştirebilme şansı nedir?
- 18.103 Aşağıdaki çizelgede çeşitli yarı tepkimenin standart indirgenme potansiyelleri görülmektedir.

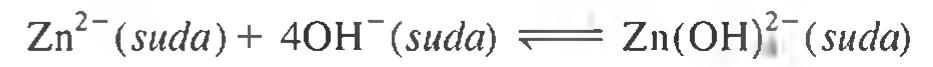
Yarı-tepkimeler	$E^\circ$ (V)
$A^{2+} + 2e^- \longrightarrow A$	-1.46
$B_2 + 2e^- \longrightarrow 2B^-$	0.33
$C^{3+} + 3e^- \longrightarrow C$	1.13
$D^+ + e^- \longrightarrow D$	-0.87

(a) En kuvvetli yükseltgen ve en kuvvetli indirgen madde hangisidir (b) Hangi maddeler  $B_2$  tarafından yükseltgenebilir? (c) Hangi maddeler  $B^-$  tarafından indirgenebilir? (d) Standart hal koşullarında, 2.59 V'luk bir gerilim veren hücre için toplam eşitliği yazınız.

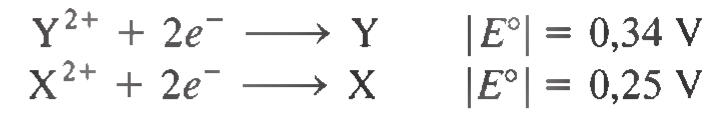
- 18.104 Aşağıda iki bölümden oluşan bir derişim hücresini düştürünüz:  $Cl_2$  (0.20 atm) |  $Cl^-$  (1.0 M) ve  $Cl_2$  (2.0 atm) |  $Cl^-$  (1.0 M). İnert elektrotlar olarak platin kullanılmaktadır. Bu hücre için bir hücre şeması çizin ve 25°C'da hücresinin  $emk(E)$  değerini hesaplayınız.
- 18.105 25°C'da doymuş gümüş okzalit ( $Ag_2C_2O_4$ ) çözeltisine bir gümüş çubuk ve SHE daldırılıyor. Ag çubuk ve SHE arasında ölçülen potansiyel farkı 0.589 V'tur ve Ag çubuk pozitifdir. Gümüş okzalit için çözünürlük çarpımını sabitini hesaplayınız.
- 18.106 Çinko amfoterik bir metaldir, yani hem asitler hem de bazlarla tepkime verir. Aşağıdaki tepkimenin standart indirgenme potansiyeli -1.36 V'tur.



Aşağıdaki tepkimenin oluşum sabitini ( $K_{ol}$ ) hesaplayınız.



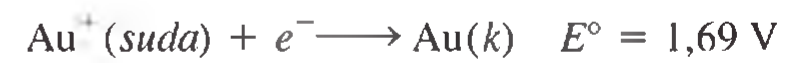
- 18.107 Çizelge 18.1'deki verileri kullanarak, hidrojen peroksidin asidik ortamda yarıma tepkimesi verip vermeyeceğini belirtiniz.
- 18.108 X ve Y gibi iki metalin standart indirgenme potansiyelleri (işaretleri dikkate alınmadan) şöyledir.



|| gösterimi sadece  $E^\circ$  değerlerinin büyüklüklerini göstermek içindir. işaretini göstermez. X ve Y yarı hücreleri birbirlerine bağlandığında elektronlar X'den Y'ye akar. X, SHE ile bağlandığında ise elektronlar X'ten SHE'ye akar. (a) Yarı tepkimelerin  $E^\circ$  değerleri pozitif mi yoksa negatif midir? (b) X ve Y'den oluşan bir hücresinin standart  $emk$ 'i nedir?

- 18.109 Bir galvanik hücre şöyle kurulmuştur. 1.0 M  $Sn^{2+}$  ve 1.0 M  $Sn^{4+}$  içeren yarı hücrelerden birine, platin tel daldırılmıştır. Diğer yarı hücredeki 1.0 M  $Tl^+$  çözeltisine ise talyum çubuk daldırılmıştır. (a) Yarı hücre tepkimelerini ve toplam tepkimeyi yazınız. (b) 25°C'daki denge sabiti nedir? (c) Eğer  $Tl^+$  derişimi on kat artırılırsa, hücre gerilimi ne olur? ( $E^\circ_{Tl^+/Tl} = -0.34 \text{ V}$ .)

- 18.110 Çizelge 18.1'de  $Au^{II}$  için standart indirgenme potansiyeli verilmiştir:





Buna göre şu soruları cevaplayınız. (a) Altın havada neden karamaz? (b) Aşağıdaki yarılma tepkimesi istemli midir?



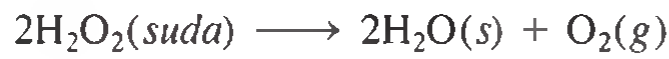
(c) Altın ve flor gazı arasındaki tepkimeyi tahmin ediniz.

18.111 Çok az miktardaki cıvanın mideye inmesinin çok da zararlı olmadığı düşünülür. Mide suyu, hidroklorik asit yerine nitrik asit olsaydı, yinede aynı şey söyleyebilir miydi?

18.112 Hem  $\text{Fe}^{2+}$  hem de  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları içeren 25,0 mL'lik bir çözelti, seyreltik sülfürik asitte hazırlanan 23,0 mL 0,0200 M  $\text{KMnO}_4$  ile titre ediliyor. Titrasyonda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının tamamı  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarına yükseltgenmektedir. Daha sonra çözelti Zn metalı ile etkileştirilerek  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının hepsi  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarına dönüştürülüyor ve yapılan ikinci titrasyonda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarını  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarını yükseltgenmek için çözeltiye aynı  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinden 40,0 mL eklemek gerekiyor. Başlangıçtaki çözeltide bulunan  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$ 'ün molar derişimleri nedir?

18.113 Şekil 18.1'deki Daniell piline baktığımızda anot pozitif, katot negatif olarak görünmektedir (elektronlar anottan katoda akar). Çözeltideki anyonlar anoda doğru hareket etmektedir; bu da anyonların artı yüklenmesi demektir. Anot aynı anda hem eksi hem de artı olamayacağına göre bu çelişkili duruma bir açıklama getiriniz.

18.114 Çizelge 18.1'deki verileri kullanarak  $25^\circ\text{C}$ 'de  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin yarılma tepkimesinin:



istemli olduğunu gösteriniz.

18.115 A ve B ile verilen iki elektrolitik hücre düşündünüz. A hücresi 0,20 M  $\text{CoSO}_4$  çözeltisi ve platin elektrottan oluşmaktadır. B hücresinin A hücresinden farkı sadece kobalt metalinin elektrot olarak kullanılmasıdır. Her iki hücreden 1 saatte 0,20 A'lık akım geçmektedir. (a) Bu hücreler için yarı hücre tepkimeleri ve toplam hücre tepkimesini yazınız. (b) Her bir hücrede anot ve katotta oluşan ürünlerin miktarını gram cinsinden hesaplayınız.

18.116 Bir galvanik hücrede 1 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine bir Mg elektrot daldırılmıştır. diğer elektrot ise 1 M  $\text{X}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılan X metalidir. Bu galvanik hücre için  $E_{\text{hücre}}^0$ 'm dört değeri aşağıda verilmiştir. Her bir durumda Çizelge 18.1'den yararlanarak X metalini belirleyiniz. (a)  $E_{\text{hücre}}^0 = 2,12 \text{ V}$ , (b)  $E_{\text{hücre}}^0 = 2,24 \text{ V}$ , (c)  $E_{\text{hücre}}^0 = 1,61 \text{ V}$ , (d)  $E_{\text{hücre}}^0 = 1,93 \text{ V}$ .

18.117 Bir otomobilin kurşun akümülatöründeki sülfürik asit derişimi belli bir zaman periyodu sonunda kütlece % 38'den (yoğunluk = 1,29 g/mL) % 26'ya (yoğunluk = 1,19) düşmektedir. Asit hacminin 724 mL'de sabit kaldığını varsayarak (a) Akümülatörün sağladığı toplam yükü kulon olarak hesaplayınız. (b) 22,4 A'lık bir akım kullanarak akümülatörün yeniden doldurulması, yani sülfürik asidin ilk derişimine gelmesi için kaç saat gerekir?

18.118 Standart olmayan koşullarda çalışan bir Daniell pilini düşündünüz. Hücre tepkimesi 2 katsayısı ile çarpılırsa Nernst eşitliğinde aşağıdakilerden her biri nasıl etkilenir? (a)  $E$ . (b)  $E^0$  (c)  $Q$ . (d)  $\ln Q$  ve (e)  $n$ ?

18.119 Şekil 18.18'de gösterilene benzer bir elektroliz hücresi kurulmuştur, ancak tek fark elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M  $\text{MgCl}_2(suda)$  kullanılmıştır. Bu koşullar altında bir elektrottan gaz çıkışı; diğer elektrottan da çok soluk yeşil gaz yaklaşık olarak eşit hacimde çıkmaktadır. (a) Bu elektrotlarda oluşan gazlar nedir? Her bir elektrot için denkleşmiş yarı tepkimeleri yazınız. Normal olarak beklenen sonuçlardan farklı bir durum varsa söyleyiniz.

18.120  $\text{H}^+$  derişimi artırılırsa,  $\text{F}_2$  daha kuvvetli bir yükseltgen olabilir mi? Yorumlayınız.

18.121 Son yıllarda elektrikle çalışan arabalar çok ilgi çekmektedir. Elektrikle çalışan arabaları içten yanmalı motorla çalışan otomobillerle karşılaştırarak bazı üstünlük ve eksikliklerini sıralayınız.

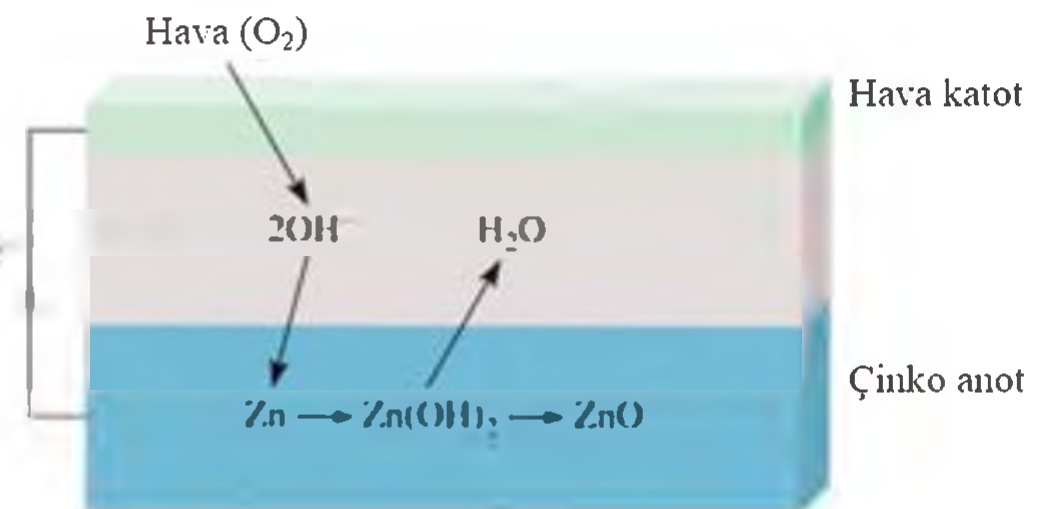
18.122  $25^\circ\text{C}$ 'de aşağıdaki tepkimenin dengede kalması için gerekli olan  $\text{H}_2$  basıncını atmosfer olarak hesaplayınız.



$[\text{Pb}^{2+}] = 0,035 \text{ M}$  ve çözelti  $\text{pH} = 1,60$ 'a tamponlanmıştır.

18.123 Bir magnezyum şeridi parçası ile bakır bir tel bir beherde 0,1 M  $\text{HCl}$  çözeltisine kısmen daldırılmıştır. Metaller, başka bir metal tel aracılığıyla dışarıdan birleştirilmiştir. Mg ve Cu yüzeylerinde kabarcıklar çıktığı gözlenmektedir. (a) Metallerde meydana gelen tepkimelerin eşitliklerini yazınız. (b) Cu'nun  $\text{Cu}^{2+}$  iyonuna yükseltgenmediğini gösterecek hangi görsel kanıtlar vardır? Belirtiniz. (c) Bir aşamada behere NaOH çözeltisi eklenerek  $\text{HCl}$  çözeltisi nötralleştiriliyor. Daha fazla NaOH eklenmesi halinde beyaz bir çökelek oluşuyor. Bu nedir?

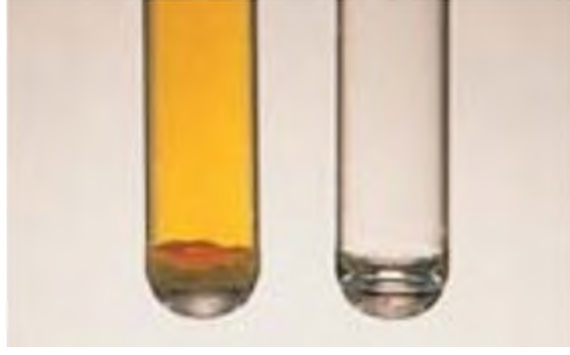
18.124 Çinko-hava pili elektrikli arabalarda büyük ümit vadeder, çünkü bu hücre hafiftir ve yeniden yüklenebilir.



Toplam dönüşüm tepkimesi şöyledir:  $\text{Zn}(k) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{ZnO}(k)$  (a) Çinko-hava elektrotlarda yarı tepkimeleri yazınız ve  $25^\circ\text{C}$ 'de hücrenin standart emk değerini hesaplayınız. (b) Oksijenin

kısmi basıncının 0,21 atm olduğu gerçek çalışma koşullarında emk değerini hesaplayınız. (c) Çinko elektrodun enerji yoğunluğu (1 kg metalden elde edilebilen enerji, kJ) nedir? (d) Çinko–hava pil sisteminde  $2,1 \times 10^5$  A'lık akım geçtiğinde, pile saniyede sağlanan havanın hacmi kaç litredir? Sıcaklığın  $25^\circ\text{C}$ , oksijenin kısmi basıncının 0,21 atm olduğunu varsayınız.

- 18.125 Cıvanın (a) 1 M HCl ve (b) 1 M HNO<sub>3</sub> ile tepkimesi için  $E^\circ$  değerini hesaplayınız. Standart hal koşullarında hangi asit Hg'yı Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>'ye yükseltir? Aşağıda gösterilen tüplerden hangisinde HCl ve Hg, hangisinde HNO<sub>3</sub> ve Hg bulunduğunu belirleyiniz.



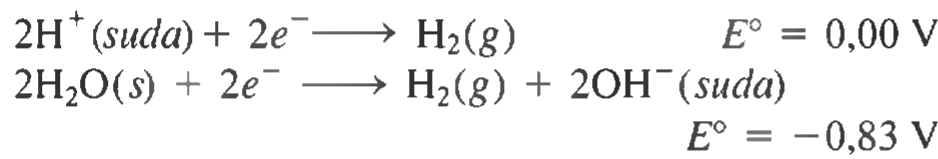
- 18.126 Bütün alkali metaller su ile tepkime verdiklerinden, bu metallerin standart indirgenme potansiyellerini örneğin çinkoda olduğu gibi doğrudan ölçmek mümkün değildir. Dolaylı bir yöntem olarak aşağıdaki varsayımsal tepkime düşünülebilir.



Bu bölümde verilen termodinamik eşitlikleri ve Ek 3'de verilen termodinamik verileri kullanarak  $298\text{ K}$ 'de  $\text{Li}^-(\text{suda}) + e^- \longrightarrow \text{Li}(\text{k})$  için  $E^\circ$  değerini hesaplayınız. Bulduğunuz sonucu Çizelge 18.1'de verilen değerle karşılaştırınız (Faraday sabiti için son sayfaya bakınız.).

- 18.127 Mg/Mg<sup>2+</sup> ve Cu/Cu<sup>2+</sup> yarı hücrelerinden oluşan bir galvanik hücre  $25^\circ\text{C}$ 'da standart hal koşullarında çalışmaktadır ve hücrenin her bölmesi 218 mL'dir. Hücre 31,6 saatte 0,22 A'lık akım vermektedir. Biriktirilen Cu kaç gramdır? Kalan [Cu<sup>2+</sup>] nedir?

- 18.128 Aşağıda verilen standart indirgenme potansiyellerinden  $25^\circ\text{C}$ 'da  $K_{\text{su}}$ 'yu hesaplayınız.



- 18.129 Elektrik üretiminde, her ikiside yakıtı dayalı olan, hidrojen–oksijen yakıt hücresi (pili) ile kömür–yakan elektrik santralının artılarını ve eksilerini karşılaştırınız.

- 18.130 Kurşun akümülatörler, amper saat ile belirtilirler. (a) 1 A saat = 3600 C olduğunu gösteriniz. (b) Bir akümülatörde kurşun anotların toplam kütlesi 406 g'dır. Akümülatörün maksimum kuramsal kapasitesini amper saat olarak hesaplayınız. Gerçekte bu kadar büyük bir enerjiyi akümülatörden niçin alamadığı-

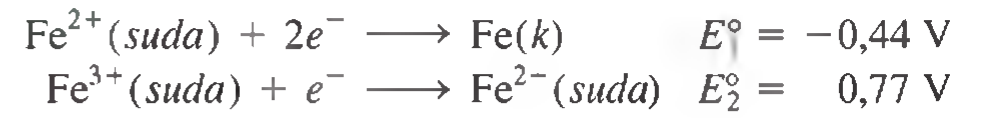
mızı açıklayınız (*İpucu:* Kurşunun tamamının elektrokimyasal tepkimede kullanıldığını varsayınız ve s. 835'deki elektrot tepkimelerini gözönüne alınız.) (c) Akümülatör için  $\Delta G^\circ$ 'ı hesaplayınız.

- 18.131 Eşitlik (17.10) ve (18.3)'i kullanarak Daniell pilinin  $25^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$ 'daki emk değerlerini hesaplayınız. Sonuçları yorumlayınız. Sapmalar için kullanılan varsayımlar nedir? (*İpucu* Ek 3'teki termodinamik veriler gerekir.)

- 18.132 Bir inşaat şirketi, 40 m uzunluğunda ve 0,900 m yarıçapında demir menfezi (uzun bir silindirik tüp) yeraltına yerleştirmektedir. Korozyonu önlemek için menfez galvanize olmalıdır. Bu işlemde uygun boyutta demir levha Zn<sup>2+</sup> iyonları içeren elektrolitik bir hücreye katot olarak, grafit ise anot olarak bağlanarak temas ettiriliyor. Uygulanan gerilim (voltaj) 3,26 V, işlemdeki etkinlik yüzde 95 ise 0,200 mm kalınlığında bir tabakanın birikmesi için elektriğin maliyeti nedir? 1 W = 1 J/saniye, Zn'un yoğunluğu 7,14 g/cm<sup>3</sup> ve her kilowatt saat(kWh) için elektriğin fiyatı 0,12 \$'dır.

- 18.133  $9,00 \times 10^2$ -mL 0,200 M MgI<sub>2</sub> elektroliz ediliyor. Sonuçta katotta hidrojen gazı, anotta iyot çıkıyor.  $20^\circ\text{C}$  ve 779 mm Hg'da toplanan hidrojenin hacmi  $1,22 \times 10^3$  mL'dir. a) Bu işlemde harcanan yükü kulon olarak hesaplayınız. b) 7,55 A bir akım kullanılırsa elektroliz süresi (dakika) olarak nedir? c) İşlemden beyaz bir çökelek oluşmuştur. Bu nedir ve kütlesi gram cinsinden nedir? Çözelti hacminin sabit olduğunu varsayınız.

- 18.134 Aşağıda standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir.

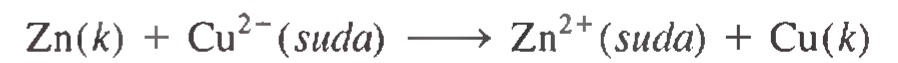


Yarı hücre tepkimesinin standart indirgenme potansiyelini hesaplayınız.



- 18.135 Bir galvanik hücre 25,0 mL 0,20 M CuSO<sub>4</sub> çözeltisine bir bakır tel parçasının daldırılmasıyla ve 25,0 mL 0,20 M ZnSO<sub>4</sub> çözeltisine bir çinko daldırılmasıyla oluşmuştur. a)  $25^\circ\text{C}$  da hücrenin emk'ini hesaplayınız ve derişik NH<sub>3</sub> çözeltisinin az miktarının (i) CuSO<sub>4</sub> çözeltisine ve (ii) ZnSO<sub>4</sub> çözeltisine eklenmesiyle neler olacağını öngörünüz. Her bir bölmedeki hacmin 25,0 mL'e sabit kaldığını varsayınız. b) Bir başka deneyde 25,0 mL 3,00 M NH<sub>3</sub> çözeltisi CuSO<sub>4</sub> çözeltisine ekleniyor. Hücrenin emk'i 0,68 V ise Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>'ün oluşum sabiti ( $K_{\text{ol}}$ ) değerini hesaplayınız.

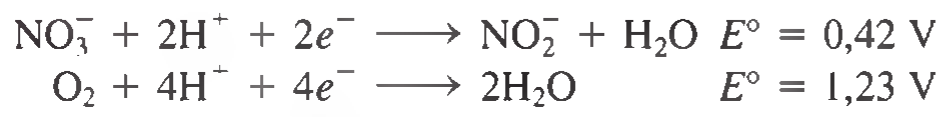
- 18.136  $298\text{ K}$ 'de aşağıdaki tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.





18.137 Gümüş bir kaşık üzerindeki kararmayı ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) uzaklaştırmak için bir öğrenci aşağıdaki adımları uygulamıştır. Önce su ile dolu büyük bir tavaya kaşığı koymuş, böylece kaşık tamamen daldırılmış durumdadır. Sonra kolayca çözünen kabartma tozundan (sodyum bikarbonat) birkaç yemek kaşığı eklenmiştir. Son olarak da kaşıkla temas eden tavanın altına alüminyum folyo yerleştirmiş ve sonra çözeltiyi yaklaşık  $80^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtmıştır. Birkaç dakika sonra kaşık çıkarılmış ve soğuk suyla çalkalanmıştır. Karartı uzaklaşmış ve kaşık önceki parlak görüntüsünü yeniden almıştır. a) Bu işlemin elektrokimyasal temelini eşitliklerle açıklayınız. b)  $\text{NaHCO}_3$  yerine  $\text{NaCl}$  eklenseydi de aynı sonuç elde edilirdi? (çünkü her iki bileşik kuvvetli elektrolittir).  $\text{NaHCO}_3$  kullanmanın üstünlüğü nedir? (İpucu: Çözeltinin pH'ını göz önüne alınız.) c) Çözeltiyi ısıtmanın amacı nedir? d) Bazı ticari karartı gidericiler akışkan olarak seyreltik  $\text{HCl}$ 'yi (veya pasta) içerirler. Kaşığı akışkanla ovmak da karartıyı uzaklaştırır. Bu işlemi kullanmanın yukarıdaki işlemle karşılaştırıldığında iki sakıncasını belirtiniz.

18.138 Oksijen varlığında, topraktaki nitrit iyonu ( $\text{NO}_2^-$ ) *Nitrobacter agilis* tarafından nitrat iyonuna ( $\text{NO}_3^-$ ) yükseltgenir. Yarı indirgenme tepkimeleri aşağıdadır.



Yükseltgenen nitritin molü başına, ATP sentezinin verimini hesaplayınız. (İpucu: Kesim 17.7'ye bakınız.)

18.139 Bir elektroliz hücresi için,  $2,0 \text{ M}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılan Co elektrot ve  $2,0 \text{ M}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılan Mg elektrottan oluşan hücre şeması şekilde görülmektedir. a) Anot ve katodu işa-

retleyiniz ve yarı hücre tepkimelerini gösteriniz. Güç kaynağının uçlarını da (+ veya -) ile işaretleyiniz. b) Tepkimenin yürütmesi için en az voltaj nedir? c) 2,0 saat süre ile  $10 \text{ A}$ 'lık bir akım geçtikten sonra güç kaynağının yerine bir voltmetri konuluyor ve elektrolitik hücre galvanik hücre olarak çalışıyor.  $E_{\text{hücre}}$  değerini hesaplayınız. Bölmelerde hacmin  $1,0 \text{ L}$  olarak sabit kaldığını varsayınız



18.140 Flor gazı oldukça reaktif olup, su molekülleriyle etkileşerek  $\text{HF}$  ve diğer ürünler oluşturur. Problem 18.126'daki işlemi izleyerek Çizelge 18.1'de gösterildiği gibi flor için standart indirgenmenin dolaylı olarak nasıl belirlenebileceğini gösteriniz.

18.141 Galvanik bir derişim hücresinin şemasını gösteriniz. Her bölmede  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisine daldırılmış Co elektrot vardır. Bölmelerdeki derişimler  $2,0 \text{ M}$  ve  $0,10 \text{ M}$ 'dir. Anot ve katot bölmelerini işaretleyiniz. Elektronun akış yönünü gösteriniz. a)  $25^\circ\text{C}$ 'de  $E_{\text{hücre}}$ 'yi hesaplayınız. b)  $E_{\text{hücre}}$  değeri  $0,020 \text{ V}$ 'a düştüğünde bölmelerdeki derişimler ne olur? Her bölmede hacmin  $1,00 \text{ L}$ 'de sabit kaldığını varsayınız.

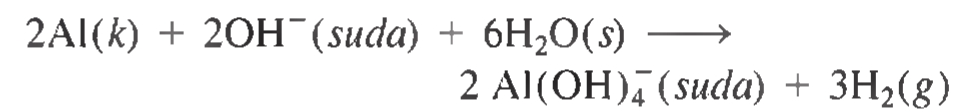
## Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

18.142 Galvanik hücrelerin emk değeri sıcaklıkla değişir (artar veya azalır). Eşitlik (18.3)'den başlayarak  $E_{\text{hücre}}$ 'yi  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  terimleri cinsinden ifade ediniz. Bir Danielle hücresinin sıcaklığının artmasıyla  $E_{\text{hücre}}$  artar mı yoksa azalır mı, tahmin ediniz.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ 'ın sıcaklıkla değişmediğini varsayınız.

18.143 Bir derişim hücresinde iki bölmedeki derişimler eşit olduğunda hücresinin çalışması durur. Bu durumda derişim değişmeksizin diğer parametreleri ayarlayarak derişim hücresi çalışabilir mi? Açıklayınız.

18.144 Aşağıdaki tepkimeye göre, bir arabanın sodyum hidroksit çözeltisi ve alüminyum meşrubat teneke

kutularının tepkimesiyle oluşan hidrojenden güç olarak çalışabileceği öne sürülmektedir.

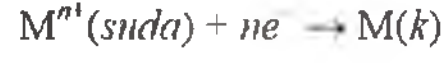


Bir depo benzinde bulunan kimyasal enerjinin aynı miktarını sağlamak için kaç tane meşrubat teneke kutusu gerekir? Bölüm 21'deki alüminyumun geri kazanılması ile ilgili "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasını okuyunuz (s. 952). Alüminyum kutular ile

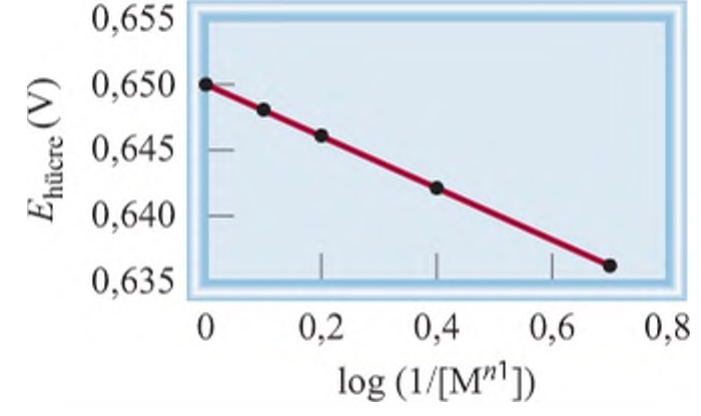
bir arabanın çalıştırılmasının ekonomik maliyetini ve çevre üzerindeki etkisini yorumlayınız.

18.145 2A'lık sabit bir akımı uygulayarak,  $\text{AgNO}_3$  çözeltisine daldırılan bir çay kaşığının gümüşle ne kadar sürede kaplanacağını tahmin ediniz.

18.146 Standart hidrojen elektrot ve aşağıdaki yarı hücre tepkimesi,



ile oluşturulan bir hücrenin potansiyelleri çeşitli  $\text{M}^{n+}(\text{suda})$  derişimlerine karşı ölçülmüş, elde edilen grafik aşağıda verilmiştir. Yarı hücre tepkimesi için  $n$  değeri nedir?



### Alıştırmaların Cevapları

18.1  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

18.2 Hayır. 18.3 0.34 V. 18.4  $1 \times 10^{-42}$ .

18.5  $\Delta G^\circ = -4.1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ . 18.6 Evet.  $E = +0.01 \text{ V}$ .

18.7 0.38 V. 18.8 Anot,  $\text{O}_2$ ; katot,  $\text{H}_2$ .

18.9  $2.0 \times 10^4 \text{ A}$ .



# KİMYANIN Gizemi

## Kirli Su†

Satıcı ikna edici ve kararlıydı. “İçtiğiniz suda neler olduğunun farkında mısınız?” diye sordu Tom’a.

Tom daha yanıtını veremeden satıcı sözlerine devam etti: “İzin verinde size göstereyim” dedi. Önce mutfak musluğundan bir bardak su doldurdu. Ardından üzerinde bir çift sonda ve bir ampul bulunan elektrikli bir cihaz çıkardı. Cihaz, standart bir iletkenlik test cihazını andırıyordu. Sondaları suyun içine daldırır daldırmaz ampul parlak bir şekilde yannaya başladı. Satıcı, daha sonra başka bir bardağa üzerinde “damıtılmış su” yazan bir kavanozdan bir miktar su koydu. Bu defa sondaları suya daldırdığında ampul yanmadı.

Satıcı, zafer kazanmış edasıyla Tom’a doğru bakarak “Peki, aradaki farkı açıklayabilir misiniz?” diye sordu. “Tabii ki” dedi Tom ve uzun yıllar önce lisede yaptığı bir deneyi hatırlayarak şöyle dedi “musluk suyu ampulün yanmasına neden olan mineralleri içerir . . .”

†Şu kaynaktan izin alınarak uyarlanmıştır: “Tainted Water,” by Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, February, 1988, p. 13. Copyright 1988 American Chemical Society.

Elektrotları musluk suyuna daldırılmış çöktürücü cihazı. Solda: elektroliz başlamadan önce. Sağda: elektroliz başladıktan 15 dakika sonra.



“Aynen” diye araya girdi satıcı. “Ancak tüm ülkenin boğazından geçen suyun ne kadar zararlı hale geldiğini fark ettiğimizden emin değilim.” “*Damıtılmış Su Mucizesi*” başlıklı bir kitapçığı Tom’un eline tutuşturdu.

“Mineral Birikintileri Kalp Rahatsızlıklarına Yol Açabiliyor” başlıklı bölümü okuyun lütfen dedi Tom’a. Satıcı konuşmaya devam etti “Musluk suyu berrak görünebilir ancak yine de çözünmüş mineralleri içerdiğini biliyoruz. Çoğunun fark etmediği şey, sağlığımız açısından zararlı olan ve gözle görünmeyen diğer maddeleri içerdiğidir. İzin verin size göstereyim.” Satıcı başka bir gösteriye geçti. Bu kez “çöktürücü” adını verdiği, siyah bir kutuya bağlı iki büyük elektrodu olan bir cihaz çıkardı. “Tek istediğim, musluk suyumuzda nelerin olduğunu görmemiz” dedi, musluktan başka bir büyük bardağı doldururken. Musluk suyu berrak ve saf görünüyordu. Satıcı çöktürücüyü bir alternatif akım prizine bağladı. Saniyeler içinde her iki elektrottan da kabarcıklar yükselmeye başladı. Musluk suyu sarı bir pasla büründü. Birkaç dakika içinde kahverengimsi bir yapışkan köpük suyun yüzeyini kapladı. 15 dakika sonra bardağın içindeki su, siyahımsı kahverengi bir çökeltiyle doluydu. Deneyi damıtılmış su ile tekrarladığında ise hiç bir şey olmamıştı.

Tom kuşkulandı: “Bu vıcık vıcık şeyin tamamen içtiğim sudan geldiğini mi ima ediyorsunuz?” dedi.

“Başka nereden gelecek ki?” diye ağız dolusu sırttı satıcı. “Çöktürücümün yaptığı şey, tüm ağır metalleri ve diğer istenmeyen maddeleri açığa çıkarmaktır. Endişelenmeyin. Bu derdin bir çaresi var. Şirketim musluk suyunu damıtık suya dönüştüren bir damıtma cihazı imal etti ve bu da musluk suyunu içmenin en güvenilir yolu. 1300 liralık bir ücret karşılığında alacağımız bu cihazla, süpermarketten suyun litresine 50 kuruş ödemek yerine, damıtma cihazıyla yalnızca bir kaç kuruşa damıtılmış su üretebiliyor olacağız.”

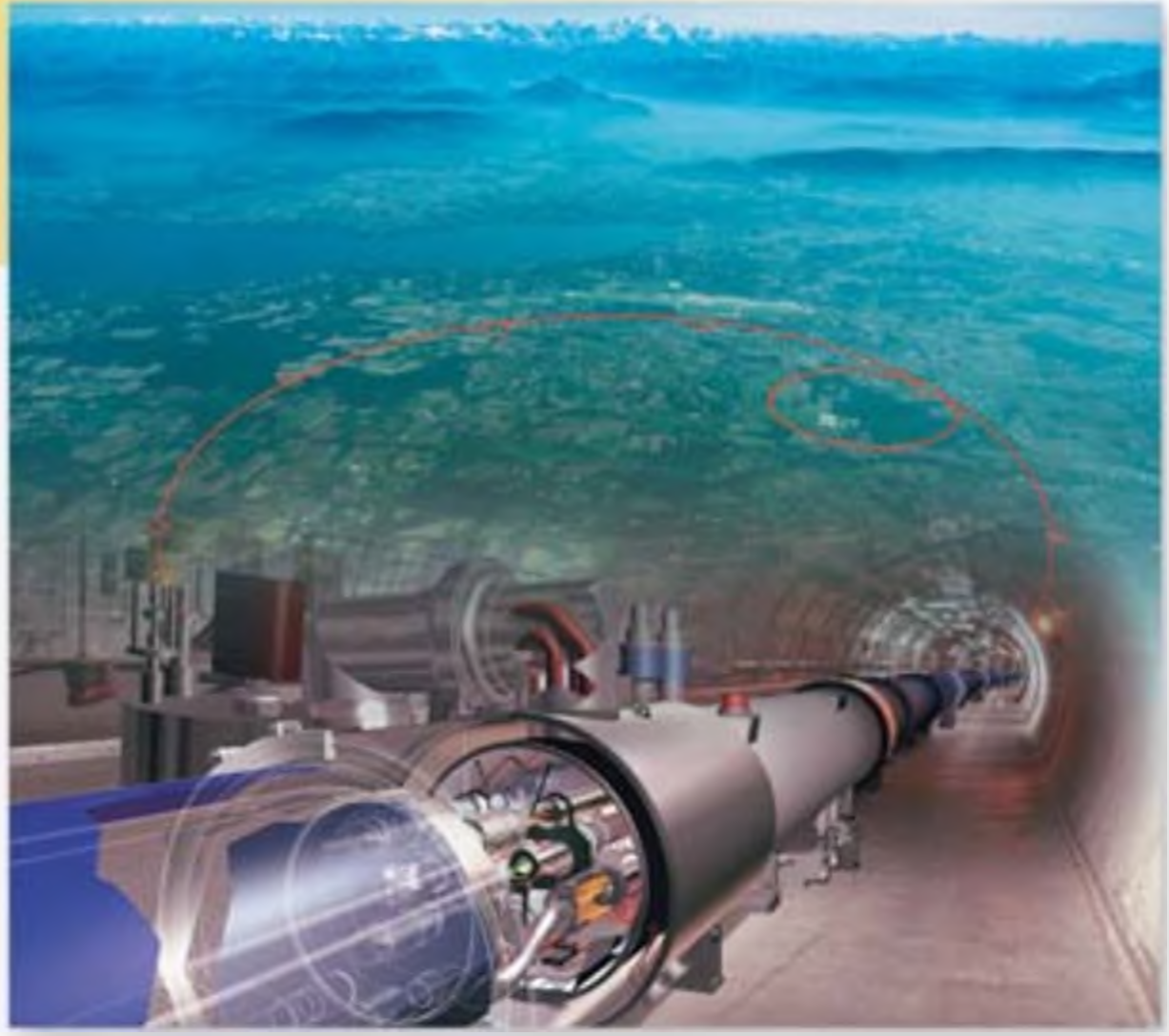
Tom cihazı almaya niyetlendi, ancak daha sonra beklemeye karar verdi. Ne de olsa 1300 lira kısa süre gördüğü bir cihaz için az para değildi. Böyle bir yatırıma girişmeden önce mahalledeki lisede kimya öğretmenini olan arkadaşı Sarah’a danışmaya karar verdi. Satıcı birkaç gün içinde geri döneceğini söyleyerek, çöktürücüyü daha fazla denemesi için Tom’a bıraktı.

## Kimyasal İpuçları

1. Sarah çöktürücüyü inceledikten sonra, bunun bir alüminyum elektrot ile bir demir elektrottan oluşan bir elektroliz cihazı olduğu sonucuna vardı. Elektroliz alternatif akımla gerçekleşmeyeceğinden (neden?) çöktürücü bir doğrultucu, yani alternatif akımı doğru akıma dönüştüren bir cihaz içeriyor olmalıydı. Elektroliz sırasında su neden bu kadar çabuk ısınmaktadır?
2. Elektroliz ürünlerinin renginin kahverengi olmasından, hangi metalin katot hangisinin anot olduğu sonucuna nasıl varırsınız.
3. Anot ve katottaki tüm olası tepkimeleri yazınız. Bir elektrotta, neden birden çok türde tepkime olabileceğini açıklayınız.
4. Çözeltiyi analiz eden Sarah, çözeltide alüminyum olduğunu belirledi. Alüminyum içeren iyonla ait mantıklı bir yapı öneriniz. Alüminyumun hangi özelliği çözeltide çözünmesine neden olur?
5. Çökmenin musluk suyundan değil de elektrotlardan kaynaklandığı yönünde Sarah’ın var-  
dığı sonucu doğrulayan, iki farklı test öneriniz.



# Çekirdek Kimyası



Büyük Hadron Çarpıştırıcısı(LHC) dünyanın en büyük parçacık hızlandırıcısıdır. Protonları yaklaşık ışık hızındaki bir hareketle çarpıştırarak, bilim insanları Büyük Patlama'dan (Big Bang) hemen sonra ortaya çıkan koşulları oluşturmak istemektedirler.

## Bölüm Başlıkları

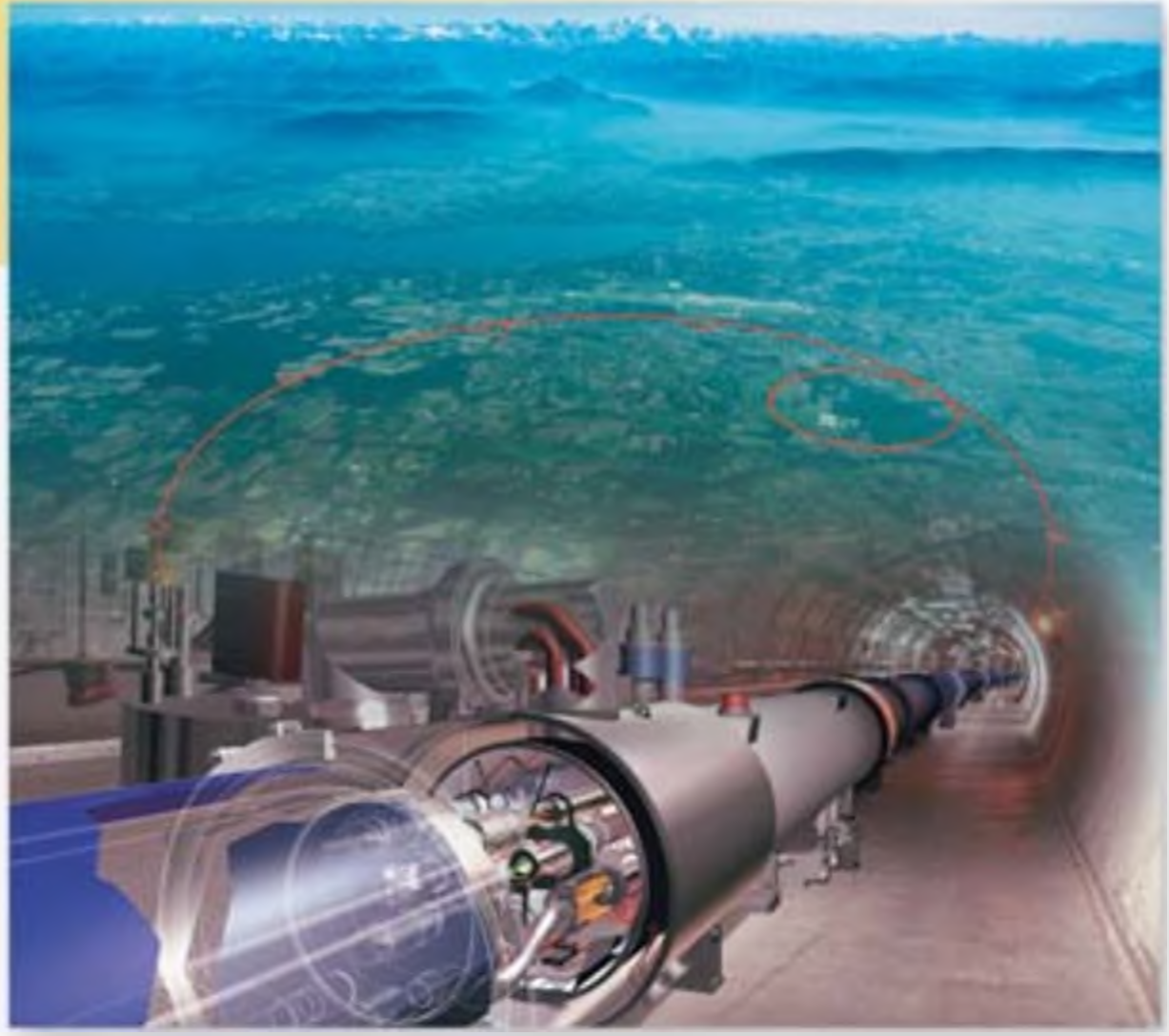
- 19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası
- 19.2 Çekirdek Kararlılığı
- 19.3 Doğal Radyoaktivite
- 19.4 Çekirdek Dönüşümü
- 19.5 Çekirdek Bölünmesi
- 19.6 Çekirdek Birleşmesi
- 19.7 İzotopların Kullanımı
- 19.8 Işımanın Biyolojik Etkileri

## Toplu Bakış

- Bu konuya sıradan kimyasal tepkimelerle çekirdek tepkimelerini kıyaslayarak başlıyoruz. Çekirdek tepkimelerini elektronlar, protonlar, nötronlar ve  $\alpha$  tanecikleri gibi temel tanecikler yönünden denkleştirmeyi öğreneceğiz. (19.1)
- İleride nötron-proton oranı açısından çekirdek kararlılığını inceleyeceğiz. Çekirdek bağlanma enerjisini hesaplamak için Einstein'ın kütle-enerji eşitliğini kullanacağız. (19.2)
- Sonra doğal radyoaktivitenin bir örneği olan  $^{238}\text{U}$ 'in bozunmasını inceleyeceğiz. Aynı zamanda birinci derece hız kinetiğine göre gerçekleşen ve maddelerin yaş tayini için kullanılan radyoaktif bozunmanın nasıl gerçekleştiğini göreceğiz. (19.3)
- Çekirdek dönüşümleri; bir çekirdeğin nötronlar,  $\alpha$  tanecikleri ve diğer küçük çekirdekler gibi tanecikler ile bombardıman edilmesi sonucu gerçekleşen çekirdek tepkimeleridir. Bütün trans-uranyum elementleri bir parçacık hızlandırıcıda bu yolla oluşturulurlar. (19.4)
- Çekirdek bölünmesinde, ağır bir çekirdek bir nötronla bombardıman edildiği zaman daha küçük iki çekirdeğe yarılır. Bu süreçte büyük miktarda enerji ve ilave nötronlar açığa çıkar. Açığa çıkan nötronlar eğer kritik kütle mevcutsa bir zincir tepkimesine neden olur. Çekirdek bölünmesi tepkimeleri nükleer reaktörlerde ve atom bombasında gerçekleşir. (19.5)
- Çekirdek birleşmesinde, çok fazla miktarda enerjinin açığa çıkmasıyla, büyük bir çekirdek oluşturmak üzere iki küçük çekirdek birleşir. Çekirdek birleşmesi tepkimeleri hidrojen ve termontikler bombalarda kullanılır. Ancak çekirdek birleşmesi reaktörleri, enerji üretimi için ticari olarak hala yaygın değildir. (19.6)
- İzotoplar, özellikle de radyoaktif izotoplar, tıpta olduğu kadar mekanizma çalışmaları ve yapı aydınlatmaları gibi pek çok uygulama alanında yer bulurlar. (19.7)
- Bu bölüm radyasyonun biyolojik etkilerinin tartışılması ile son bulur. (19.8)



# Çekirdek Kimyası



Büyük Hadron Çarpıştırıcısı(LHC) dünyanın en büyük parçacık hızlandırıcısıdır. Protonları yaklaşık ışık hızındaki bir hareketle çarpıştırarak, bilim insanları Büyük Patlama'dan (Big Bang) hemen sonra ortaya çıkan koşulları oluşturmak istemektedirler.

## Bölüm Başlıkları

- 19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası
- 19.2 Çekirdek Kararlılığı
- 19.3 Doğal Radyoaktivite
- 19.4 Çekirdek Dönüşümü
- 19.5 Çekirdek Bölünmesi
- 19.6 Çekirdek Birleşmesi
- 19.7 İzotopların Kullanımı
- 19.8 Işımanın Biyolojik Etkileri

## Toplu Bakış

- Bu konuya sıradan kimyasal tepkimelerle çekirdek tepkimelerini kıyaslayarak başlıyoruz. Çekirdek tepkimelerini elektronlar, protonlar, nötronlar ve  $\alpha$  tanecikleri gibi temel tanecikler yönünden denkleştirmeyi öğreneceğiz. (19.1)
- İleride nötron-proton oranı açısından çekirdek kararlılığını inceleyeceğiz. Çekirdek bağlanma enerjisini hesaplamak için Einstein'ın kütle-enerji eşitliğini kullanacağız. (19.2)
- Sonra doğal radyoaktivitenin bir örneği olan  $^{238}\text{U}$ 'in bozunmasını inceleyeceğiz. Aynı zamanda birinci derece hız kinetiğine göre gerçekleşen ve maddelerin yaş tayini için kullanılan radyoaktif bozunmanın nasıl gerçekleştiğini göreceğiz. (19.3)
- Çekirdek dönüşümleri; bir çekirdeğin nötronlar,  $\alpha$  tanecikleri ve diğer küçük çekirdekler gibi tanecikler ile bombardıman edilmesi sonucu gerçekleşen çekirdek tepkimeleridir. Bütün trans-uranyum elementleri bir parçacık hızlandırıcıda bu yolla oluşturulurlar. (19.4)
- Çekirdek bölünmesinde, ağır bir çekirdek bir nötronla bombardıman edildiği zaman daha küçük iki çekirdeğe yarılır. Bu süreçte büyük miktarda enerji ve ilave nötronlar açığa çıkar. Açığa çıkan nötronlar eğer kritik kütle mevcutsa bir zincir tepkimesine neden olur. Çekirdek bölünmesi tepkimeleri nükleer reaktörlerde ve atom bombasında gerçekleşir. (19.5)
- Çekirdek birleşmesinde, çok fazla miktarda enerjinin açığa çıkmasıyla, büyük bir çekirdek oluşturmak üzere iki küçük çekirdek birleşir. Çekirdek birleşmesi tepkimeleri hidrojen ve termontikler bombalarda kullanılır. Ancak çekirdek birleşmesi reaktörleri, enerji üretimi için ticari olarak hala yaygın değildir. (19.6)
- İzotoplar, özellikle de radyoaktif izotoplar, tıpta olduğu kadar mekanizma çalışmaları ve yapı aydınlatmaları gibi pek çok uygulama alanında yer bulurlar. (19.7)
- Bu bölüm radyasyonun biyolojik etkilerinin tartışılması ile son bulur. (19.8)



Çekirdek kimyası atom çekirdeğindeki değişiklikleri içeren tepkimeleri inceler. Kimyanın bu dalı Antoine Becquerel'in doğal radyoaktiviteyi keşfi ile başladı. Pierre Curie, Marie Curie ve diğer pek çok bilim insanının daha sonraki araştırmaları sonucu gelişti. Çekirdek kimyası bugün çok fazla haberde yer almaktadır. Bırakın atom bombası, hidrojen bombası ve nötron bombası üretimindeki uygulamaları, nükleer enerjinin barışçıl kullanımı bile, radyoaktif atıkların yok edilmesi problemi ve nükleer santrallerdeki güvenlik kaygılarından dolayı tartışmalı hale gelmiştir. Bu bölümde, çekirdek tepkimeleri, atom çekirdeğinin kararlılığı, radyoaktivite ve biyolojik sistemlerde radyasyonun etkilerini ele alacağız.

## 19.1 Çekirdek Tepkimelerinin Doğası

Hidrojenin ( ${}^1_1\text{H}$ ) dışında, diğer tüm çekirdekler proton ve nötron adı verilen iki temel parçacık içerirler. Bazı çekirdekler kararsızdır ve kendiliğinden parçacık ve/veya elektromanyetik ışınımı yayarlar (Bkz. Kesim 2.2). Bu olaya *radyoaktivite* adı verilir. Atom numarası 83'ten büyük tüm elementler radyoaktiftir. Örneğin polonyum'un polonyum-210 izotopu ( ${}^{210}_{84}\text{Po}$ ) bir  $\alpha$  taneciği yayarak  ${}^{206}_{82}\text{Pb}$ 'a bozunur.

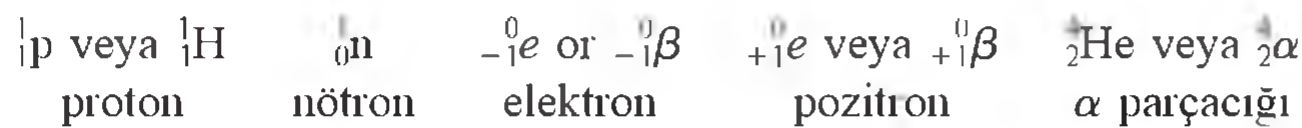
Diğer bir radyoaktivite tipi *çekirdek dönüşümü* olarak bilinir. Bu olay çekirdeklerin nötronlar, protonlar veya diğer çekirdeklerle bombardımanı sonucu oluşur. Bir örnek olarak  ${}^{14}_7\text{N}$  izotopunun güneşten bir nötron kaparak  ${}^{14}_6\text{C}$  ve  ${}^1_1\text{H}$  izotoplarına dönüşmesi verilebilir. Bazı durumlarda hafif elementlerden ağır elementler sentezlenir. Bu tip çekirdek dönüşümleri uzay boşluğunda gerçekleştiği gibi, Kesim 19.4 de göreceğimiz üzere yapay olarak da oluşturulabilirler.

Radyoaktif bozunma ve çekirdek dönüşümleri *çekirdek tepkimeleri* olup, olağan kimyasal tepkimelerden çok farklıdır. Çizelge 19.1 bu farklılıkları özetlemektedir.

### Çekirdek Tepkimelerinin Denkleştirilmesi

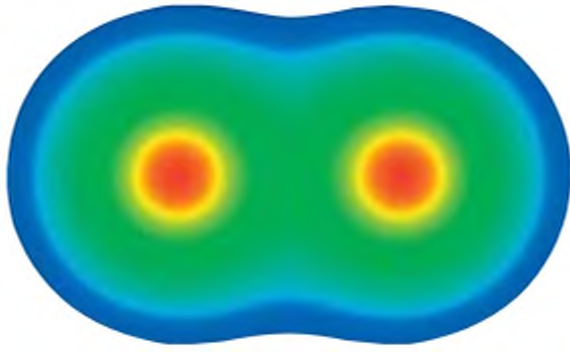
Çekirdek tepkimelerini hangi derinlikte tartışarsak tartışalım, öncelikle tepkime denklemlerini nasıl yazmamız ve denkleştirmemiz gerektiğini kavramamız gerekir. Bir çekirdek tepkimesi eşitliğinin yazılması, bazı yönleriyle kimyasal tepkime denklemlerinin yazılmasından farklıdır. Örneğin kimyasal simgelerin yazılmasının yanı sıra ayrıca proton, nötron ve elektronlar da açıkça belirtilmelidir. Gerçekte, böyle bir denkleminde *her* türün içerdiği proton ve nötron sayılarını göstermeliyiz.

Temel parçacıklar için kullanılan simgeler şunlardır.



**Çizelge 19.1** Kimyasal Tepkimelerin ve Çekirdek Tepkimelerinin Kıyaslanması

Kimyasal Tepkimeler	Çekirdek Tepkimeleri
1. Atomlar, kimyasal bağların kopması ve oluşması ile yeniden düzenlenirler.	1. Elementler (ya da aynı elementin izotopları) birbirlerine dönüşürler.
2. Bağların kopması ve oluşmasında sadece atom veya molekül orbitallerindeki elektronlar yer alırlar.	2. Protonlar, nötronlar, elektronlar ve diğer temel parçacıklar yer alabilirler.
3. Tepkimeler sonucu soğurulan ya da açığa çıkan enerji miktarları oldukça küçüktür.	3. Tepkimeler sonucu soğurulan ya da açığa çıkan enerji miktarları çok büyüktür.
4. Tepkime hızları sıcaklık, basınç, derişim ve katalizörlerce etkilenir.	4. Tepkime hızları sıcaklık, basınç ve katalizörlerden etkilenmezler.



Pozitron elektronun antiparçacığıdır. 2007'de fizikçiler sadece elektron ve nötronlardan oluşan dipozitronyum ( $Ps_2$ ) oluşturdular. Buradaki diyagram elektronlar (yeşil) tarafından çevrelenmiş pozitronları (kırmızı) içeren çekirdek merkezini göstermektedir.  $Ps_2$  türleri,  $\gamma$  ışınları yayılması ile elektron ve pozitronun birbirini yok etmesinden önce nanosaniyeden daha az bir süre var olurlar.

Unutmayın ki, elektriksel yük bakımından çekirdek tepkimeleri genellikle denkleştirilmez.

Elektron çekirdekten oluştuğu için burada  ${}_{-1}^0\beta$  simgesi kullanıyoruz.

Kesim 2.3'de kullanılan gösterime göre, üstel sayı kütle numarasını (proton ve nötron sayılarının toplamı), alt indis ise atom numarasını (protonların sayısı) gösterir. Dolayısıyla, protonun atom numarası 1 olup, kütle numarası da 1'dir. Çünkü yalnızca bu protonu vardır. nötronu yoktur. Diğer taraftan bir nötronun kütle numarası 1 iken, atom numarası sıfırdır. Elektron için kütle numarası sıfır iken (proton ve nötron yoktur), net olarak bir eksi yük taşıdığı için atom numarası  $-1$ 'dir.

Bir atom orbitalinde bulunan ya da orbitalden gelen bir elektronun simgesi  ${}_{-1}^0e$ 'dir. Buna karşılık  ${}_{-1}^0\beta$  simgesi fiziksel olarak diğer elektronlarla aynı olup bir elektronu simgelemekle birlikte, elektronun bir atom orbitalinden değil, bir nötronun bir proton ve bir elektrona dönüştüğü çekirdek kaynaklı bir tepkimeden oluştuğunu ifade eder. **Pozitron ise elektronla aynı kütleye sahiptir, ancak yükü  $+1$  dir.  $\alpha$  tanecığı iki proton ve iki nötrona sahip olduğu için atom numarası 2 ve kütle numarası 4'dür.**

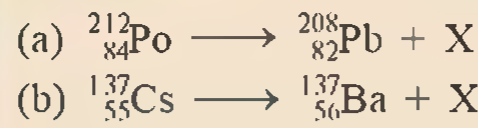
Herhangi bir çekirdek tepkimesi denkleştirilirken aşağıdaki kurallar uygulanır:

- Proton ve nötron sayılarının toplamı, tepkimeye girenlerde ve tepkime sonucu oluşan ürünlerde eşit olmalıdır (kütle numarasının korunumu).
- Çekirdek yükleri toplamı, tepkimeye girenlerde ve tepkime sonucu oluşan ürünlerde eşit olmalıdır (atom numarasının korunumu).

Çekirdek tepkimesi denklemlerinin nasıl denkleştirileceğini açıklayan Örnek 19.1'de görüldüğü gibi, eğer bir çekirdek tepkimesinde birinin dışında diğer tüm türlerin atom ve kütle numaralarını biliyorsak, bilinmeyen türü yukarıdaki kuralları uygulayarak bulabiliriz.

### Örnek 19.1

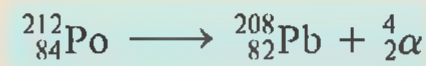
Aşağıdaki çekirdek tepkimesi eşitliklerini denkleştiriniz, yani X ürününü belirleyiniz:



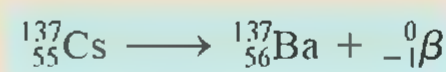
**İzlenecek Yol** Çekirdek tepkimesi eşitliklerini denkleştirirken, eşitliğin her iki tarafındaki atom numaralarının ve kütle numaralarının toplamı birbirine eşitlenmelidir.

#### Çözüm

- (a) Atom numaraları ve kütle numaraları sol tarafta 212 ve 84, sağ tarafta ise 208 ve 82'dir. Dolayısıyla, X'in kütle numarası 4 ve atom numarası 2 olmalıdır, bu da bir  $\alpha$  parçacığıdır. Denkleştirilmiş denklem şu şekildedir:



- (b) Bu durumda, her iki tarafta kütle numaraları eşittir. Ancak ürünün atom numarası tepkimeye girenden bir büyüktür. Dolayısıyla X'in kütle numarası 0, atom numarası ise  $-1$  olmalıdır. X bir  $\beta$  parçacığıdır. Bu değişikliğin meydana gelebilmesi için tek yol Cs çekirdeğinde bir nötronun bir proton ve bir elektrona dönüştümesidir. Yani  ${}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0\beta$  (bu işlemin kütle numarasını değiştirmediğine dikkat ediniz). Sonuç olarak denkleştirilmiş eşitlik şu şekildedir:

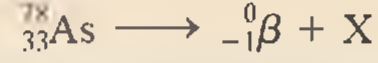


(Devamı)



**Kontrol** (a) ve (b)'deki eşitlikler sadece çekirdek parçacıkları dikkate alınarak, yükler dikkate alınmadan denkleştirilmiştir. Yük olarak denkleştirmek için (a)'da sağ tarafa iki elektron eklenmeliydi (b)'de ise baryum,  $Ba^+$  katyonu olarak gösterilmeliydi.

**Aıştırma** Aşağıdaki çekirdek denkleminde X'i belirleyiniz:



Benzer problemler: 19.7, 19.8.

## 19.2 Çekirdek Kararlılığı

Çekirdek bir atomun toplam hacminin çok küçük bir kısmını kaplar, ancak içerdiği protonlar ve nötronlar nedeniyle atomun toplam kütesinin neredeyse tamamını oluşturur. Atom çekirdeğinin kararlılığını incelerken yoğunluğu hakkında bir şeyler bilmek yararlı olacaktır. Çünkü, yoğunluk parçacıkların çekirdekte ne kadar kuvvetli tutunduklarının da bir göstergesidir. Örneğin, bir çekirdeğin yarıçapının  $5 \times 10^{-3}$  pm ve kütesinin  $1 \times 10^{-22}$  g olduğunu varsayalım. Bu değerler yaklaşık 30 protonu ve 30 nötronu olan bir çekirdeğe uygundur. Yoğunluk kütle/hacim'dir ve bilinen yarıçapı kullanarak hacmi hesaplayabiliriz (Bir kürenin hacmi  $\frac{4}{3}\pi r^3$  dir. Burada  $r$  kürenin yarıçapıdır). Önce pm birimini cm birimine çevirelim. Daha sonra yoğunluğu  $\text{g/cm}^3$  cinsinden hesaplayalım:

$$r = 5 \times 10^{-3} \text{ pm} \times \frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

$$\text{yoğunluk} = \frac{\text{kütle}}{\text{hacim}} = \frac{1 \times 10^{-22} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \times 10^{-22} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi (5 \times 10^{-13} \text{ cm})^3}$$

$$= 2 \times 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

Bu son derece yüksek bir yoğunluktur. Bir element için bilinen en yüksek yoğunluk Osmiyum'a (Os) ait olup  $22,6 \text{ g/cm}^3$  tür. Dolayısıyla ortalama bir atom çekirdeğinin yoğunluğu en yüksek yoğunluklu element yoğunluğundan yaklaşık  $9 \times 10^{12}$  (yani 9 trilyon) kat daha fazladır!

Bu kadar yüksek bir çekirdek yoğunluğu doğal olarak çekirdekteki parçacıkları bir arada sınısıkı tutan güçlerin ne olduğu sorusunu akla getirir. *Coulomb* kanunundan aynı tip yüklerin birbirini ittiklerini, zıt yüklü olanların da birbirlerini çektiğini biliyoruz. Protonların birbirleri ile ne kadar yakın oldukları da dikkate alındığında, birbirlerini çok kuvvetli bir şekilde itmelerini bekleriz. Gerçekten de durum böyledir. Ancak, protonların birbirlerini itmesi dışında, proton-proton, proton-nötron ve nötron-nötron kısa menzilli çekim kuvvetleri de vardır. Herhangi bir çekirdeğin kararlılığı bu elektrostatik itme ve kısa menzilli çekme kuvvetleri arasındaki fark ile belirlenir. Eğer itme kuvvetleri çekme kuvvetlerine ağır basarsa, çekirdek parçacık saçarak ve ısıya yaparak ya da ısıya yapmadan parçalanır. Çekme kuvvetli üstün gelirse çekirdek kararlıdır.

Bir çekirdeğin kararlılığını belirleyen etmen *nötron sayısının proton sayısına ( $n/p$ ) oranıdır*. Küçük atom numaralı ve kararlı elementlerde bu oran 1'e yakındır. Atom numarası arttıkça bu oran 1'den büyük olmaya başlar. Bunun nedeni artan sayıdaki protonlar arasındaki kuvvetli elektrostatik itme kuvvetlerini dengeleyecek ve çekirdeği kararlı kılacak sayıda nötrona gereksinim duyulmasıdır. Çekirdek kararlılığını tahmin edebilmek için aşağıdaki kurallar faydalı olacaktır:

1. Çekirdeklerinde 2, 8, 20, 50, 82 veya 126 proton veya nötronu olanlar, genellikle diğerlerinden daha kararlıdır. Örneğin, atom numarası 50 olan kalayın (Sn) 10 tane kararlı izotopu varken, atom numarası 51 olan antimonun (Sb) sadece 2 adet kararlı izotopu vardır. 2, 8, 20, 50, 82 ve 126 sayıları "sihirli sayılar" olarak adlan-

Bu akıl almaz yoğunluğu canlandırmak için şöyle bir benzetme yapılabilir: Eğer dünya-daki bütün otomobilleri bir yüksük içine sıkıştırırsanız, çekirdekteki bu yoğunluğu elde ederdersiniz.

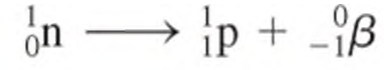
**Çizelge 19.2****Tek ve Çift Sayıda Proton Nötron İçeren Kararlı İzotopların Sayısı**

Protonlar	Nötronlar	Kararlı İzotop Sayısı
Tek	Tek	4
Tek	Çift	50
Çift	Tek	53
Çift	Çift	164

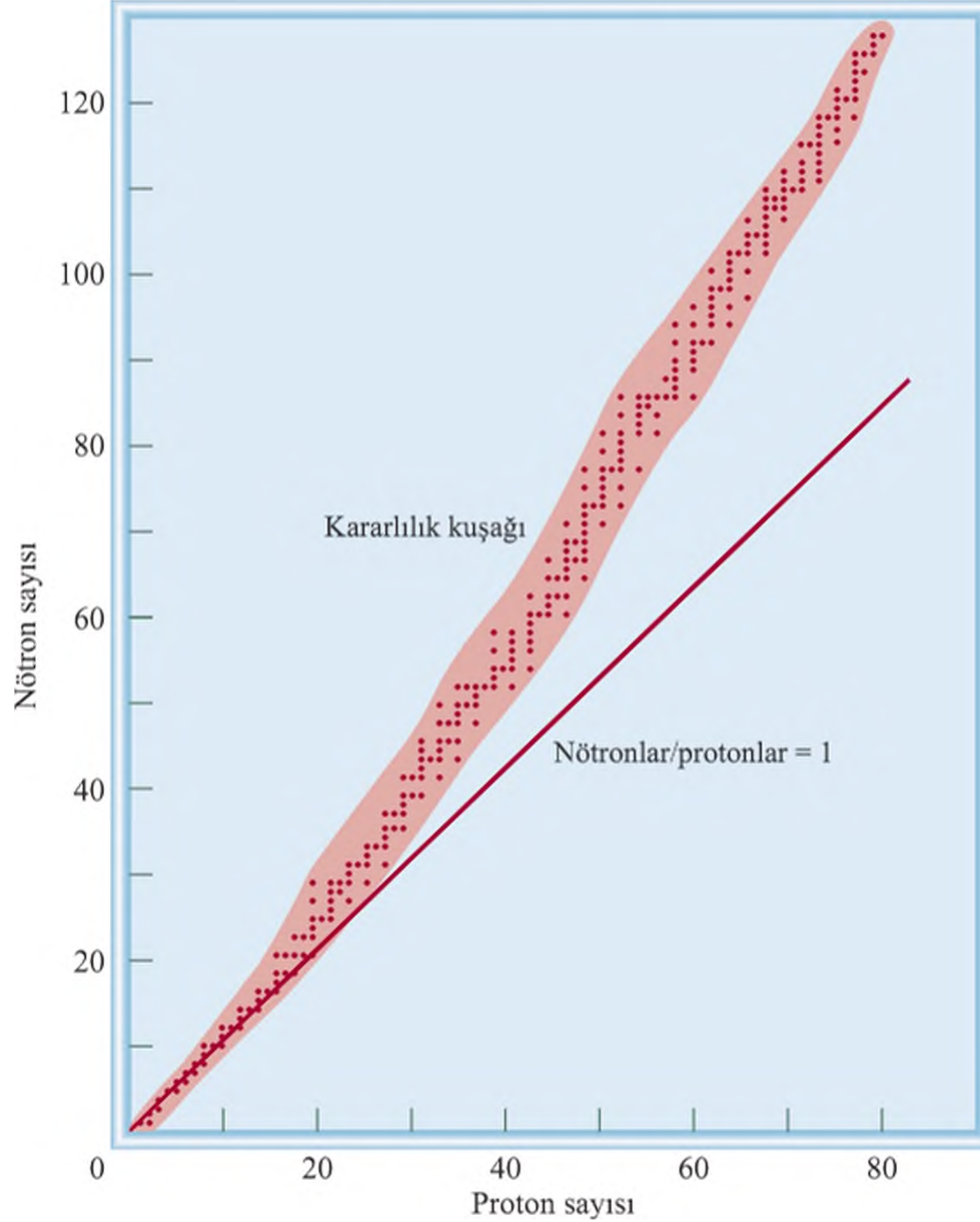
dır. Çekirdek kararlılığı ile bu sayıların ilgisi, soy gazlardaki elektronların sayıları (2, 10, 18, 36, 54 ve 86) ile bu elementlerin aşırı kararlılığı arasındaki ilgiyle benzerlik göstermektedir.

2. Çift sayıda proton ve nötron içeren çekirdekler, tek sayılı proton ve nötron içerenlere göre genellikle daha karardır (Çizelge 19.2).
3. Atom numarası 83'ten büyük olan elementlerin tüm izotopları radyoaktiftir. Teknetyum (Tc,  $Z = 43$ ) ve prometyum (Pm,  $Z = 61$ ) elementlerinin tüm izotopları radyoaktiftir.

Şekil 19.1'de çeşitli izotopların nötron sayılarının proton sayılarına karşı grafiği verilmektedir. Kararlı çekirdekler grafikte "kararlılık kuşağı" adı verilen bu alanda bulunmaktadır. Radyoaktif çekirdeklerin çoğu bu kararlılık kuşağının dışındadır. Bu kuşağın üstündeki bölgede kalan çekirdeklerin  $n/p$  oranları kuşaktakilere göre büyük olup, bu çekirdekler " $\beta$ -parçacığı yayımı" adı verilen bir bozunma ile aşağıdaki dönüşümü gerçekleştirirler:

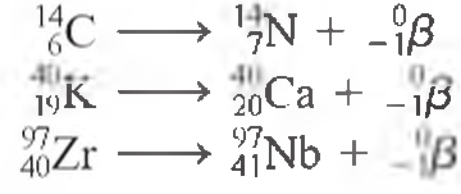


**Şekil 19.1** Çeşitli kararlı izotoplar için protonlara karşı nötronların grafiği, noktalarla gösterilmiştir. Doğru çizgi, nötron-proton oranının 1'e eşit olduğu durumu belirtir. Gölge bölge kararlılık kuşağıdır.

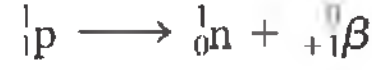




$\beta$ -parçacığı yayını proton sayısını artırırken, nötron sayısını azaltır. Aşağıda bazı örnekler görülmektedir:



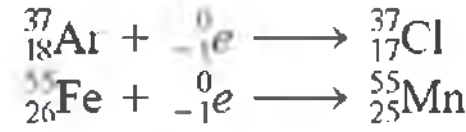
Aynı proton sayıları esas alındığında kararlılık kuşağının altındaki, çekirdekler kuşaktakilere göre daha düşük  $n/p$  değerlerine sahiptir. Bu oranı yükseltmek ve dolayısıyla kararlılık kuşağına doğru yükselmek için bu çekirdekler ya bir pozitron yayarlar;



ya da elektron yakalar. Pozitron yaymaya bir örnek aşağıda verilmiştir.



*Elektron yakalama* çekirdeğin genellikle bir 1s elektronunu yakalamasını ifade etmektedir. Yakalanan elektron bir proton ile birleşerek bir nötron oluşumuna yol açar ki, bu da kütle numarası değişmezken atom numarasının bir artmasına neden olur. Bu işlem pozitron yayılmasına eşdeğer bir etki yapmış olmaktadır.



Elektron yakalamada elektron çekirdekten değil, bir atom orbitalinden geldiği için  $-1\beta$  yazmak yerine  $-1e$  yazılır.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Aşağıdaki izotoplar kararsızdır. Şekil 19.1'i kullanarak bu izotopların  $\beta$  bozunmasına mı yoksa pozitron yayılmasına mı eğilimli olduğunu tahmin ediniz. (a)  ${}^{13}_5\text{B}$ . (b)  ${}^{188}_{79}\text{Au}$ . Her bir durum için bir çekirdek eşitliği yazınız.

### Çekirdek Bağlanma Enerjisi

Çekirdek kararlılığının nicel bir ölçütü olan *çekirdek bağlanma enerjisi*, bir çekirdeği parçalayarak proton ve nötronlarına ayırabilmek için gerekli olan enerjiye denir. Bu miktar ekzotermik bir çekirdek tepkimesi sırasında, kütlemin enerjiye dönüşümünü temsil etmektedir.

Çekirdek bağlanma enerjisi kavramı, bir çekirdeğin kütleminin, çekirdeği oluşturan **nükleonların** (bir çekirdekteki proton ve nötronlar için kullanılan genel bir terim) kütlemin toplamından daima az olması gerçeğinden ortaya çıkmıştır. Örneğin,  ${}^{19}_9\text{F}$  izotopunun atom kütlemin 18,9984 akb'dir. Bu atom 9 proton ve 10 nötron içermekte olup toplam nükleon sayısı 19'dur.  ${}^1_1\text{H}$  atomunun bilinen kütlemin olan 1,007825 akb ve bir nötronun bilinen kütlemin olan 1,008665 akb değerlerini kullanarak,  ${}^{19}_9\text{F}$  izotopu için aşağıdaki analizi yapabiliriz: 9 adet  ${}^1_1\text{H}$  atomunun kütlemin (yani 9 proton ve 9 elektronun kütlemin):

$$9 \times 1,007825 \text{ akb} = 9,070425 \text{ akb}$$

ve 10 nötronun kütlemin

$$10 \times 1,008665 \text{ akb} = 10,08665 \text{ akb}$$

Buna göre, bir  ${}^{19}_9\text{F}$  atomunun bilinen proton, elektron ve nötron kütlelerinden hesaplanan kütlemin:

$$9,070425 \text{ akb} + 10,08665 \text{ akb} = 19,15708 \text{ akb}$$

Elektron bir nükleon olmadığı için kütle sinde değişme olmaz.

Bu eşitlik Bartlett'in Tanınmış Ozkü Sözler'inde yer alan tek eşitliktir.

Bu değer  ${}^1_9\text{F}$  atomunun ölçülen kütlesi olan 18,9984akb'den 0,1587akb daha büyüktür. Bir atomun kütlesi ile onun proton, elektron ve nötronlarının kütlelerinin toplamından hesaplanan kütle arasındaki fark, **kütle kaybı** olarak adlandırılır. Görecelilik kuramı, kaybolan kütlemin çevreye verilen ısı enerjisine dönüştüğünü söylemektedir. Dolayısıyla,  ${}^1_9\text{F}$ 'un oluşumu ekzotermiktir. Einstein'ın **kütle-enerji denkliği ilişkisine** göre:

$$E = mc^2 \quad (19.1)$$

Burada  $E$  enerjiyi,  $m$  kütle ve  $c$  ışık hızını ifade eder. Açığa çıkan enerjiyi aşağıdaki bağıntıyı yazarak hesaplayabiliriz.

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \quad (19.2)$$

Burada,  $\Delta E$  ve  $\Delta m$  şöyle tanımlanır:

$$\Delta E = \text{ürünün enerjisi} - \text{tepkimeye girenlerin enerjisi}$$

$$\Delta m = \text{ürünün kütlesi} - \text{tepkimeye girenlerin kütlesi}$$

Buna göre, kütledeki değişim:

$$\begin{aligned} \Delta m &= 18,9984 \text{ akb} - 19,15708 \text{ akb} \\ &= -0,1587 \text{ akb} \end{aligned}$$

${}^1_9\text{F}$ 'un kütlesi kendisini oluşturan elektronlar ve nükleonların toplam kütlelerinden küçük olduğu için, hesaplanan kütlemin işareti eksidir. Dolayısıyla  ${}^1_9\text{F}$ 'un oluşumu sırasında çevreye salınan enerji de ( $\Delta E$ ) negatif bir değerdir.  $\Delta E$ 'yi aşağıdaki şekilde hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (-0,1587 \text{ akb})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1,43 \times 10^{16} \text{ akb m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

Aşağıdaki birim dönüştürme faktörlerini kullanarak:

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg} &= 6,022 \times 10^{26} \text{ akb} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

Eşitlik 19.2'yi kullandığınızda kütle kaybını kilogram olarak alınız, çünkü  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$  dir.

Şu sonucu elde ederiz:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left( -1,43 \times 10^{16} \frac{\text{akb} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \right) \times \left( \frac{1,00 \text{ kg}}{6,022 \times 10^{26} \text{ akb}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2} \right) \\ &= -2,37 \times 10^{-11} \text{ J} \end{aligned}$$

Çekirdek bağlanma enerjisi pozitif bir niceliktir.

Bu değer, bir flor-19 çekirdeğinin 9 proton ve 10 nötrondan oluşması sırasında açığa çıkan enerjidir. Çekirdeğin, çekirdek bağlanma enerjisi  $2,37 \times 10^{-11} \text{ J}$  olup bu enerji çekirdeğin bağımsız proton ve nötronlarına ayrışabilmesi için gerekli enerjidir. Örneğin, bir mol flor çekirdeğinin oluşması sırasında açığa çıkan enerji şu şekilde hesaplanabilir:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (-2,37 \times 10^{-11} \text{ J})(6,022 \times 10^{23}/\text{mol}) \\ &= -1,43 \times 10^{13} \\ &= -1,43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$1,43 \times 10^{10} \text{ kJ}$  olan bir mol flor-19 çekirdeğinin çekirdek bağlanma enerjisi, sıradan kimyasal tepkime entalpilerinin 200 kJ civarında olan değerleri ile karşılaştırıldığında,



Elektron bir nükleon olmadığı için kütle sinde değişme olmaz.

Bu eşitlik Bartlett'in Tanınmış Ozkü Sözler'inde yer alan tek eşitliktir.

Bu değer  ${}^1_9\text{F}$  atomunun ölçülen kütlesi olan 18,9984akb'den 0,1587akb daha büyüktür. Bir atomun kütlesi ile onun proton, elektron ve nötronlarının kütlelerinin toplamından hesaplanan kütle arasındaki fark, **kütle kaybı** olarak adlandırılır. Görecelilik kuramı, kaybolan kütle için çevreye verilen ısı enerjisine dönüştüğünü söylemektedir. Dolayısıyla,  ${}^1_9\text{F}$ 'un oluşumu ekzotermiktir. Einstein'ın **kütle-enerji denkliği ilişkisine** göre:

$$E = mc^2 \quad (19.1)$$

Burada  $E$  enerjiyi,  $m$  kütle ve  $c$  ışık hızını ifade eder. Açığa çıkan enerjiyi aşağıdaki bağıntıyı yazarak hesaplayabiliriz.

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \quad (19.2)$$

Burada,  $\Delta E$  ve  $\Delta m$  şöyle tanımlanır:

$$\Delta E = \text{ürünün enerjisi} - \text{tepkimeye girenlerin enerjisi}$$

$$\Delta m = \text{ürünün kütlesi} - \text{tepkimeye girenlerin kütlesi}$$

Buna göre, kütledeki değişim:

$$\begin{aligned} \Delta m &= 18,9984 \text{ akb} - 19,15708 \text{ akb} \\ &= -0,1587 \text{ akb} \end{aligned}$$

${}^1_9\text{F}$ 'un kütlesi kendisini oluşturan elektronlar ve nükleonların toplam külesinden küçük olduğu için, hesaplanan kütle için işaret eksidir. Dolayısıyla  ${}^1_9\text{F}$ 'un oluşumu sırasında çevreye salınan enerji de ( $\Delta E$ ) negatif bir değerdir.  $\Delta E$ 'yi aşağıdaki şekilde hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (-0,1587 \text{ akb})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1,43 \times 10^{16} \text{ akb m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

Aşağıdaki birim dönüşüm faktörlerini kullanarak:

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg} &= 6,022 \times 10^{26} \text{ akb} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

Eşitlik 19.2'yi kullandığınızda kütle kaybını kilogram olarak alınız, çünkü  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$  dir.

Şu sonucu elde ederiz:

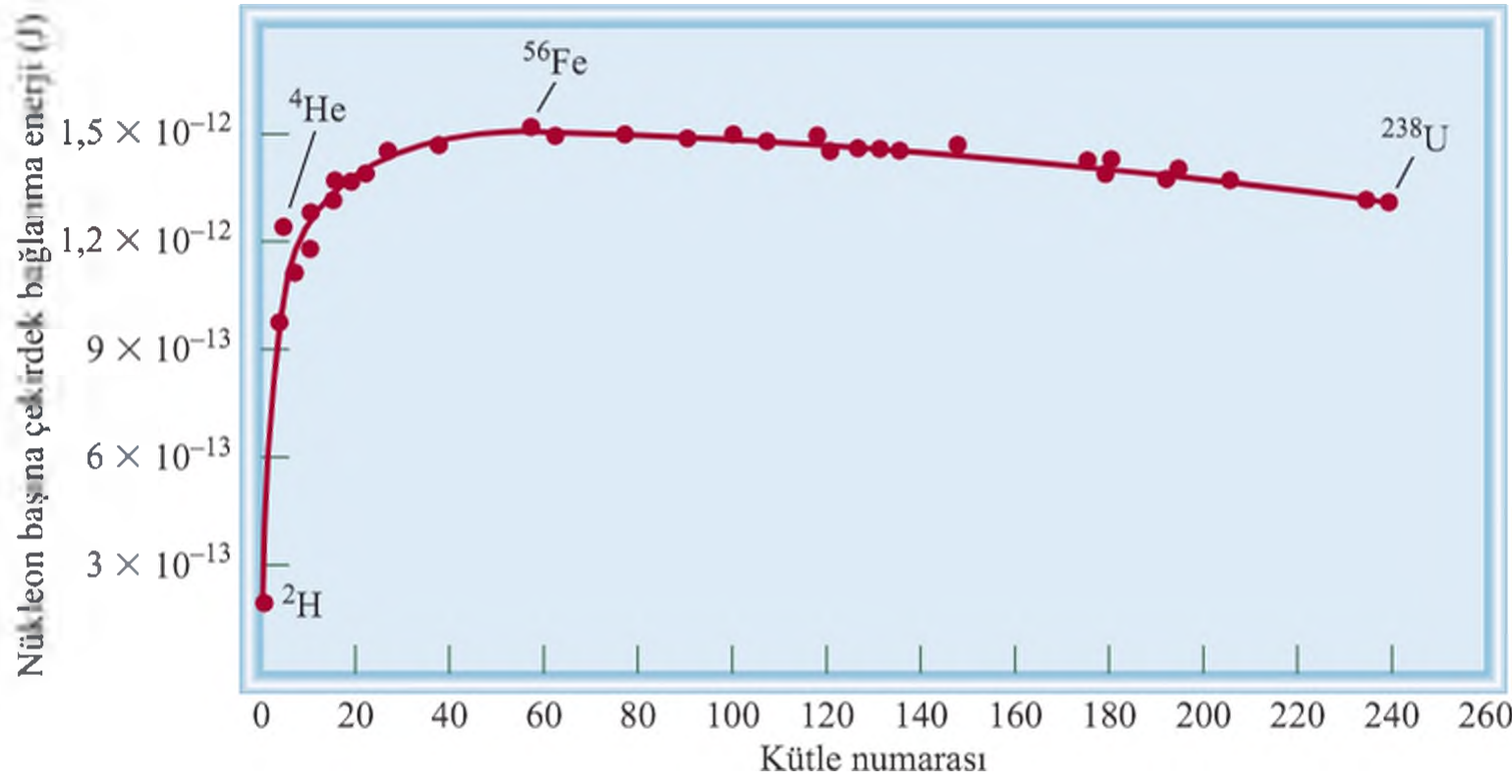
$$\begin{aligned} \Delta E &= \left( -1,43 \times 10^{16} \frac{\text{akb} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \right) \times \left( \frac{1,00 \text{ kg}}{6,022 \times 10^{26} \text{ akb}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2} \right) \\ &= -2,37 \times 10^{-11} \text{ J} \end{aligned}$$

Çekirdek bağlanma enerjisi pozitif bir niceliktir.

Bu değer, bir flor-19 çekirdeğinin 9 proton ve 10 nötrondan oluşması sırasında açığa çıkan enerjidir. Çekirdeğin, çekirdek bağlanma enerjisi  $2,37 \times 10^{-11} \text{ J}$  olup bu enerji çekirdeğin bağımsız proton ve nötronlarına ayrışabilmesi için gerekli enerjidir. Örneğin, bir mol flor çekirdeğinin oluşması sırasında açığa çıkan enerji şu şekilde hesaplanabilir:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (-2,37 \times 10^{-11} \text{ J})(6,022 \times 10^{23}/\text{mol}) \\ &= -1,43 \times 10^{13} \\ &= -1,43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$1,43 \times 10^{10} \text{ kJ}$  olan bir mol flor-19 çekirdeğinin çekirdek bağlanma enerjisi, sıradan kimyasal tepkime entalpilerinin 200 kJ civarında olan değerleri ile karşılaştırıldığında,



**Şekil 19.2** Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisinin kütle numarasına karşı grafiği.

çekirdek bağlanma enerjisinin ne kadar muazzam bir enerji olduğu görülmüştür. Buradaki hesaplamada takip ettiğimiz yöntem, diğer tüm çekirdeklerin bağlanma enerjilerinin hesabında kullanılabilir.

Söylendiği gibi, çekirdek bağlanma enerjisi, bir çekirdeğin kararlılığının bir ölçütüdür. Ancak, herhangi bir çekirdeğin kararlılığını karşılaştırırken, onların farklı sayıda nükleona sahip olduğu gerçeğini de hesaba katmalıyız. Bu sebepten dolayı *çekirdek bağlanma enerjisi nükleon başına* vermek daha anlamlıdır.

$$\text{Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi} = \frac{\text{Çekirdek bağlanma enerjisi}}{\text{Nükleonların sayısı}}$$

Flor-19 çekirdeği için,

$$\begin{aligned} \text{Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi} &= \frac{2,37 \times 10^{-11} \text{ J}}{19 \text{ nükleon}} \\ &= 1,25 \times 10^{-12} \text{ J/nükleon} \end{aligned}$$

Nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi tüm çekirdeklerin kararlılıklarının karşılaştırılmasında ortak bir payda oluşturur. Şekil 19.2 kütle numaralarına karşı nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisinin değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi eğri önce çok hızlı bir şekilde yükselmektedir. En yüksek nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi kütle numarası 40–100 arasındaki elementlere ait olup, en yüksek değerler demir, kobalt ve nikel elementlerine (8B Grubu elementleri) aittir. Bunun anlamı, nükleonlar arası (protonlar ve nötronlar) en yüksek *net* çekim kuvvetleri bu elementlerin çekirdeklerindedir.

Örnek 19.2’de bir iyot çekirdeğinin çekirdek bağlanma enerjisi ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi hesaplanmıştır.

### Örnek 19.2

$^{127}_{53}\text{I}$ ’ın atom kütlesi 126.9004 akb’dır. Bu çekirdeğin çekirdek bağlanma enerjisi ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisini hesaplayınız.

**İzlenecek Yol** Çekirdek bağlanma enerjisini hesaplayabilmek için öncelikle kütle kaybı denilen, çekirdeğin kütlesi ile proton, nötron ve elektronların toplam kütleleri arasındaki farkı belirlemeliyiz. Sonra, Einstein’ın kütle-enerji eşitliğini [ $\Delta E = (\Delta m)c^2$ ] kullanmalıyız.

(Devamı)



**Çözüm** İyot çekirdeğinde 53 proton ve 74 nötron vardır.  $^{127}_{53}\text{I}$  atomunun kütlesi:

$$53 \times 1,007825 \text{ akb} = 53,41473 \text{ akb}$$

74 nötronun kütlesi:

$$74 \times 1,008665 \text{ akb} = 74,64121 \text{ akb}$$

Dolayısıyla  $^{127}_{53}\text{I}$ 'un hesaplanan kütlesi  $53,41473 + 74,64121 = 128,05594 \text{ akb}$  olup, kütle kaybı:

$$\begin{aligned} \Delta m &= 126,9004 \text{ akb} - 128,05594 \text{ akb} \\ &= -1,1555 \text{ akb} \end{aligned}$$

Açığa çıkan enerji:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (\Delta m)c^2 \\ &= (-1,1555 \text{ akb})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1,04 \times 10^{17} \text{ akb} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

Bunu, daha alışık olduğumuz J birimine çevirelim.  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$  olduğunu hatırlayalım. Bunun için *akb* birimini *kg* birimine çevirmemiz gerekir:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1,04 \times 10^{17} \frac{\text{akb} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \times \frac{1,00 \text{ g}}{6,022 \times 10^{23} \text{ akb}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \\ &= -1,73 \times 10^{-10} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -1,73 \times 10^{-10} \text{ J} \end{aligned}$$

Çekirdek bağlanma enerjisi  $1,73 \times 10^{-10} \text{ J}$  olup, nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi şöyle bulunur:

$$\frac{1,73 \times 10^{-10} \text{ J}}{127 \text{ nükleon}} = 1,36 \times 10^{-12} \text{ J/nükleon}$$

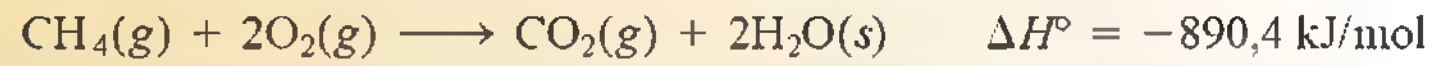
**Alıştırma**  $^{209}_{83}\text{Bi}$ 'un(208,9804 akb) çekirdek bağlanma enerjisini ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisini J biriminde hesaplayınız.

Nötronun protona oranı 1,4 olduğundan, iyot-127 kararlılık kuşağı içindedir.

Benzer problemler: 19.21, 19.22.

### Kavramların Değerlendirilmesi

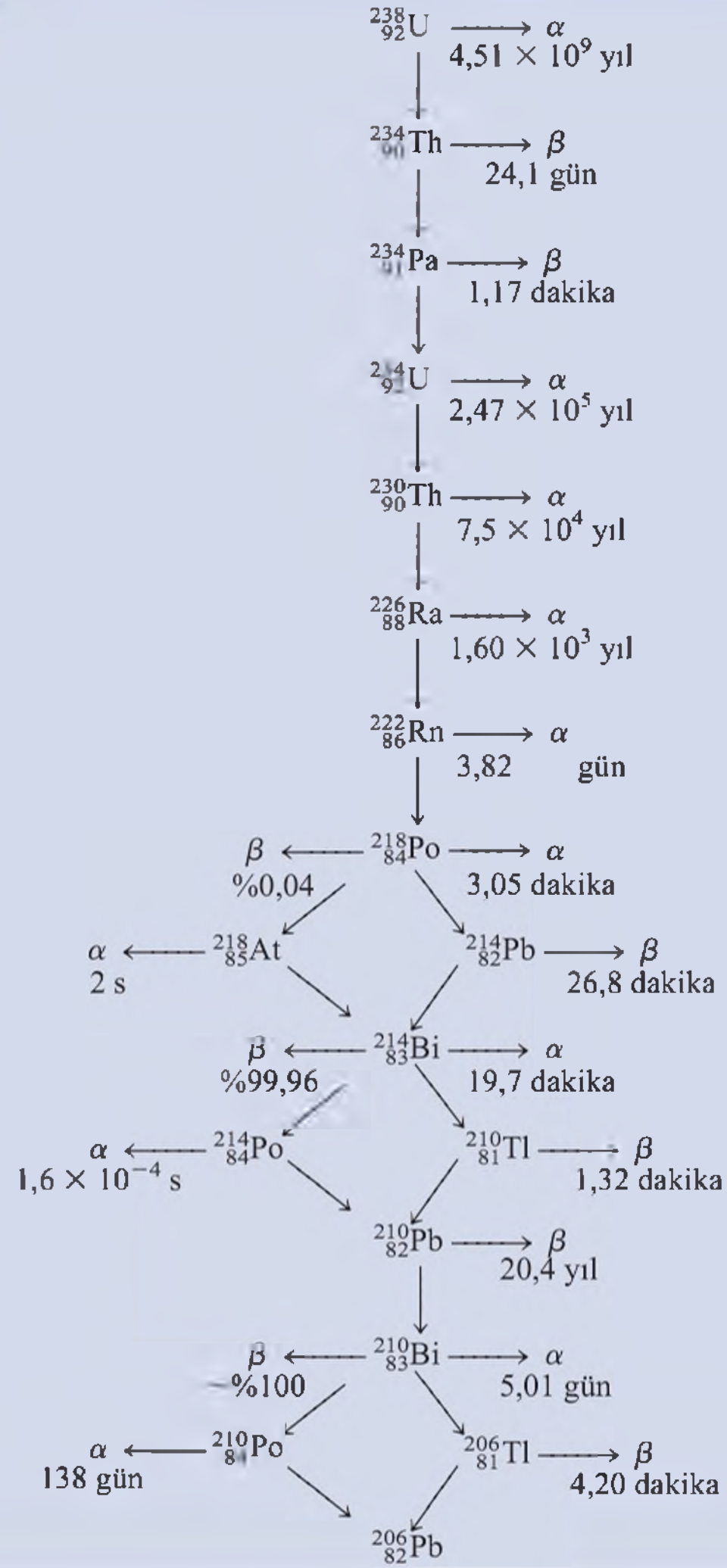
Aşağıdaki tepkimedeki kütle değişimi kg cinsinden nedir?



## 19.3 Doğal Radyoaktiflik

Kararlılık kuşağı dışında kalan çekirdekler ile proton sayısı 83'den büyük olanlar kararsızlık gösterirler. Kararsız çekirdekler kendiliğinden parçacık ve (veya) elektromanyetik ışın yayarlar. Bu olaya **radyoaktiflik** denir. Parçacık ve elektromanyetik ışın türlerinin belli başlıları  $\alpha$  parçacıkları (ya da iki yüklü helyum çekirdeği,  $\text{He}^{2+}$ );  $\beta$  parçacıkları (ya da elektronlar),  $\gamma$  ışınları ( $0,1 \text{ nm} - 10^{-4} \text{ nm}$  arasında çok kısa dalga boylarında elektromanyetik dalgalar), pozitron salımı ve elektron yakalanmasıdır.

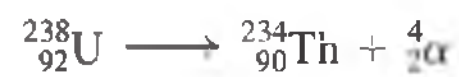
Radyoaktif bir çekirdeğin bölünmesi genelde bir **radyoaktif bozunma serisini** başlatır ve *bir dizi zincirleme çekirdek tepkimeleri* somucunda kararlı bir izotop olu-

**Çizelge 19.3** Uranyum Bozunma Serisi\*

\*Çizelgede verilen süreler yarılanma süresini göstermektedir.

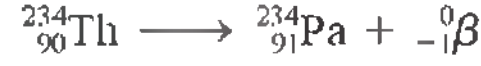
şur: Çizelge 19.3 doğal uranyum-238'in 14 basamaklı bozunma serisini göstermektedir. *Uranyum bozunma serisi* olarak bilinen bu bozunma şeması aynı zamanda bütün ürünlerin yarı ömürlerini de vermektedir.

Bu radyoaktif bozunma serisinde her basamaktaki tepkime denklemlerinin denkleştirilmesi önemlidir. Örneğin uranyumun bozunma serisinin ilk tepkimesi, uranyum-238'in bir  $\alpha$  parçacığı salarak toryum-234'e dönüşmesidir. Tepkime denklemi aşağıda görüldüğü gibidir.





Sonraki basamak ise,



olup böylece devam eder. Radyoaktif bozunmalarda başlangıçtaki izotopa *ana*, ürün izotopa *kız* adı verilir.

### Radyoaktif Bozunma Kinetiği

Bütün radyoaktif bozunmaların kinetiği birinci derecedendir. Dolayısıyla, radyoaktif bozunmanın her hangi bir  $t$  anındaki hızı şöyle verilir:

$$\text{Bozunmanın } t \text{ anındaki hızı} = \lambda N \quad (19.3)$$

Burada  $\lambda$  birinci dereceden hız sabitini,  $N$  ise  $t$  anındaki radyoaktif çekirdek sayısını simgelemektedir (Hız sabiti için  $k$  yerine çekirdek bilimcilerinin tercih ettiği  $\lambda$  simgesini kullanıyoruz). Eşitlik 13.3'e göre, sıfır anındaki radyoaktif çekirdek sayısı ( $N_0$ ) ve  $t$  anındaki radyoaktif çekirdek sayısı ( $N_t$ ) arasındaki ilişki şöyledir:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

Tepkimenin yarı ömrü, Eşitlik (13.5)'e göre şöyledir:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Radyoaktif izotopların yarı ömürleri (dolayısıyla hız sabitleri) çekirdekten çekirdeğe çok değişir. Örneğin, Çizelge 19.3'ten iki uç örneğe bakalım:

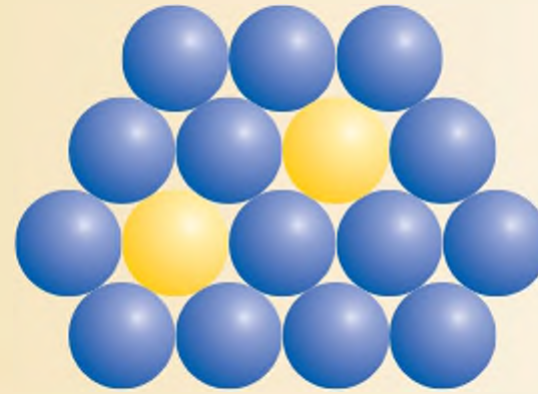
Uranyum-238'in yarı ömrünü ölçmek için  $4.51 \times 10^9$  yıl beklemek zorunda değiliz. Bu değer hız sabiti değerinden Eşitlik 13.5 kullanılarak hesaplanabilir.



Bu iki hız sabitinin oranı aynı  $t$  birimine çevrildikten sonra  $1 \times 10^{21}$  gibi çok büyük bir sayıdır. Ayrıca, normal kimyasal tepkimelerin aksine çekirdek tepkimelerinin hız sabitleri sıcaklık ve basınç gibi çevre koşullarından etkilenmezler (bkz Çizelge 19.1).

### Kavramların Değerlendirilmesi

Demir-59 (aşağıdaki şekilde sarı küreler) yarılanma ömrü 45,1 gün olan bir  $\beta$  bozunmasıyla kobalta (aşağıdaki şekilde mavî küreler) bozunuyor. (a) Bunun için denkleştirilmiş bir çekirdek eşitliği yazınız. (b) Aşağıdaki şekilden, kaç tane yarılanma ömrü geçtiğini belirleyiniz.



## Radyoaktif Bozunmaya Dayalı Yaş Tayini

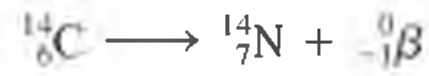
Radyoaktif izotopların yarı ömürleri bazı nesnelerin yaşlarının tayini için “atom saati” olarak kullanılmıştır. Radyoaktif bozunma ölçümleri kullanılarak bazı yaş tayini örneklerini burada tartışacağız.

### Radyokarbon Yaş Tayini

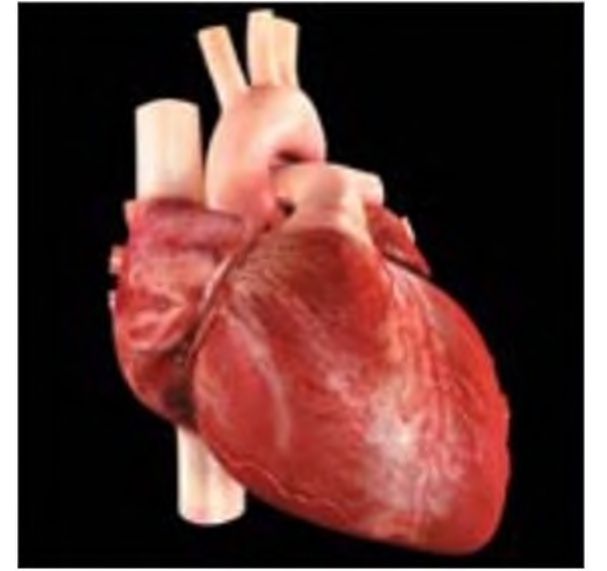
Atmosfer azotu kozmik ışınlarla bombardıman edildiğinde karbon-14 izotopu oluşur:



Radyoaktif karbon-14 izotopunun bozunması aşağıdaki eşitliğe göre gerçekleşir:



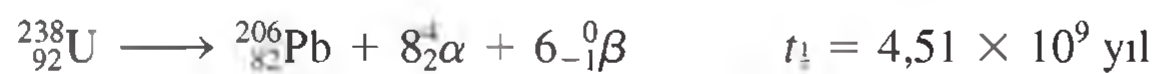
Daha önce verilen bozunma serisi sayfa 588’de açıklanan radyokarbon yaş tayin tekniğinin temelidir. 2009 yılında, İsveç bilim adamları kalp kası yenilenmesi ile ilgili tartışmayı çözmek için yeni bir teknik uyguladılar. Uzun süredir, insan kalbının yeni kalp hücreleri üretmediği ve doğdukları kalple öldüğü görüşü mevcuttur. Bir kalp krizinden sonra kalp kaslarının bir kısmı yok olur ve kalp esas olarak skar dokuların oluşumu yoluyla iyileşir. 1955 yılına kadar atmosferdeki Karbon-14 derişimi nispeten sabit kalmıştır. 1963 yılında yeryüzündeki nükleer bomba denemelerinin yasaklanması ile ilgili antlaşmaya kadar, nükleer bomba denemeleri karbon-14 derişiminde keskin bir artışa sebep olmuştur. Daha sonra dereceli olarak azalmıştır. Nükleer patlamalardan oluşan yeni karbon-14 izotopları bitki ve hayvanların bünyesine girmiştir. Sonuçta bu izotoplar beslenme yoluyla vücudumuzda yeni hücrelerin DNA’sında ortaya çıkmış ve hücrenin yaşamı boyunca değişmeden kalmıştır. 1955 yılından önce doğan kişilerin kalp kaslarındaki karbon-14 derişimi, doğdukları yılda atmosferde bulunan karbon-14 derişiminden fazla bulunmuştur. Bu sonuç atmosferdeki karbon-14 derişiminin arttığı 1955 yılından sonra yeni kalp kası hücrelerinin oluştuğunu göstermiştir. Atmosferdeki denemeler süresince veya sonrasında doğanlar, testler durdurulduktan sonra atmosferdeki karbon-14 miktarının sürekli olarak azalmasından dolayı, daha düşük derişimde karbon-14’e sahiplerdi. Atmosferdeki karbon-14 miktarının her yıl düşmesinden dolayı, DNA’daki karbon-14 miktarı hücrenin oluşum zamanını belirlemeye yardım edebilir. Bu sonuçlar, 25 yaşına kadar her yıl kalp kası hücrelerinin yüzde 1 kadarının yenilendiğini, 75 yaşına kadar ise bu hızın kademeli olarak yüzde 1’in yarısından daha az seviyeye düştüğünü göstermiştir. Kalp kası hücrelerinin yenilenebildiğinin bilinmesi, bu yenilenme sürecinin kontrol edilebilmesi için bize bazı imkanlar sunar. Bir gün, kalp krizi geçiren hastalarda, kalp kası hücrelerini artırmak için ilaçların geliştirileceği ümit edilmektedir.



Bir insan kalbi

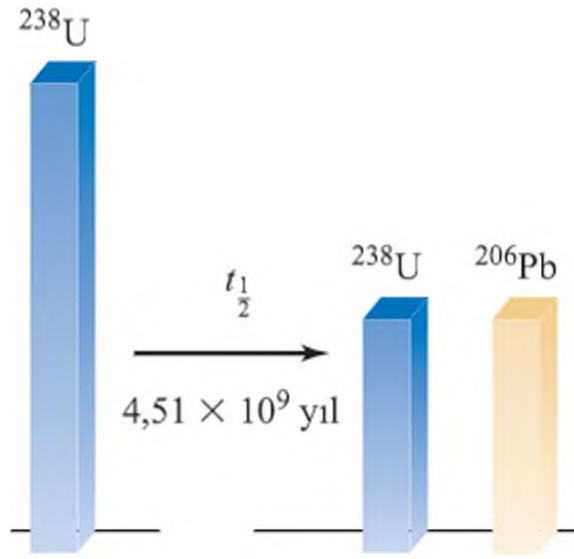
### Uranyum-238 İzotopları ile Yaş Tayini

Uranyum bozunma serisi, bazı ara ürünlerin çok uzun yarı ömürleri (bkz Çizelge 19.3) nedeniyle, dünyaya ait kayaların ya da dünya dışından gelen benzer materyallerin yaşlarının tahmini için kullanılır. Birinci basamağın yarı ömrü ( $^{238}_{92}\text{U}$ ’dan  $^{234}_{90}\text{Th}$ )  $4,51 \times 10^9$  yıldır. Bu değer, seride ikinci en uzun yarı ömre sahip  $^{234}_{92}\text{U}$ ’dan  $^{230}_{90}\text{Th}$ ’a dönüşümün yarı ömründen ( $2,47 \times 10^5$  yıl), yaklaşık 20000 kat daha büyüktür. Dolayısıyla, iyi bir varsayım olarak tüm bozunma sürecinin, yani  $^{238}_{92}\text{U}$ ’dan  $^{206}_{82}\text{Pb}$ ’ye dönüşüm sürecinin yarı ömrünü birinci basamağın belirlediği söylenebilir:



Birinci basamağı, toplam sürecin hız belirleyici basamağı olarak düşünebiliriz.





**Şekil 19.3** Uranyum-238'in başlangıç miktarının yarısı, bir yarı ömür sonunda kurşun-206 izotopuna dönüşmüştür.

Doğada bulunan uranyum minerallerinde, radyoaktif bozunma serisi nedeniyle bir miktar  $^{206}_{82}\text{Pb}$  bulunması gerekir ve gerçekten de durum böyledir. Bir uranyum mineralinin oluşumunda  $^{206}_{82}\text{Pb}$  olmadığı ve sonra geçen sürede  $^{206}_{82}\text{Pb}$  atomunun mineral yapısından ayrılmasına neden olacak kimyasal değişikliklerin de olmadığını kabul edersek,  $^{206}_{82}\text{Pb} / ^{238}_{92}\text{U}$  kütle oranından giderek mineralin yaşını tahmin edebiliriz. Yukarıdaki eşitlik bize her bir mol uranyumun (238 g) tam bozunmasından bir mol kurşun (206 g) oluşacağını göstermektedir. Eğer sadece yarım mol uranyum-238'in bozunumu gerçekleşmiş olsaydı,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  kütle oranı şöyle olacaktı:

$$\frac{206 \text{ g}/2}{238 \text{ g}/2} = 0,866$$

Bu işlemin gerçekleşebilmesi için  $4,51 \times 10^9$  yılın geçmesi gerekirdi (Şekil 19.3). 0.866'dan küçük olan oranlar kayaların yaşının  $4,51 \times 10^9$  yıldan az, 0.866'dan büyük oranlar ise fazla olduğuna işaretler. İlginç bir şekilde gerek uranyum bozunma serisi, gerekse başka seriler kullanılarak yapılan yaş tayinleri, en eski kayaların yaşının, buna göre büyük olasılıkla dünyanın yaşının  $4,5 \times 10^9$  yıl yani 4,5 milyar yıl olduğunu göstermiştir.

### Potasyum-40 İzotopları Kullanılarak Yaş Tayini

Potasyum-40 izotopu ile yaş tayini, jeokimyada uygulanan en önemli yöntemlerden birisidir. Radyoaktif potasyum-40 çeşitli şekillerde bozunmaya uğrar. Ancak yaş tayini söz konusu olduğunda bunlardan önemli olan elektron yakalama tepkimesidir:



Diğer yandan argon-40 gaz birikimi de bir numunenin yaşını ölçmek için kullanılır. Bir mineral içindeki potasyum-40'ın radyoaktif parçalanması söz konusu olduğunda, oluşan argon-40 gazı mineral karışımı içerisinde tuzaklanır ve bu gaz ancak mineral eritilirse dışarı kaçabilir. Dolayısıyla, mineral analizi için eritme işleminin laboratuvarında yapılması gerekir. Argon-40 gazının miktarı ise tercihen bir kütle spektrometresi ile tayin edilebilir (bkz sayfa 84). Mineral içerisindeki argon-40'ın potasyum-40'a oranının bilinmesi ve ayrıca radyoaktif bozunmanın yarı ömrünün bilinmesiyle, milyonlar hatta milyarlarca yıl önce oluşan kayaların yaşlarının tayin edilmesi mümkün olmaktadır.

## 19.4 Çekirdek Dönüşümü

Çekirdek kimyasının kapsamı sadece doğal radyoaktif elementlerin incelenmesi ile sınırlı olsaydı bu kapsam oldukça az olurdu. 1919'da Rutherford tarafından yapılan bir deney, yapay olarak da radyoaktiflik oluşturulabileceğini gösterdi. Azot  $\alpha$  parçacıkları ile bombardıman edilirse aşağıdaki tepkime meydana gelir:



Yukarıdaki tepkimede bir proton salını ile birlikte bir oksijen-17 izotopu oluşur. Bu tepkime ilk defa, çekirdek dönüşümü yoluyla bir elementin başka bir elemente dönüştürülebileceğini göstermiştir. Çekirdek dönüşümünün radyoaktif bozunma olayından farkı, çekirdek dönüşümünün iki parçacığın çarpıştırılması sonucu meydana gelmesidir.

Yukarıdaki tepkime  $^{14}_7\text{N}(\alpha, \text{p})^{17}_8\text{O}$  şeklinde kısaltılabilir. Parantez içinde önce bombardıman eden parçacığın, ardında salınan parçacığın yazıldığına dikkat edin. Çekirdek dönüşümünü gösteren bu kısaltmanın kullanımı, Örnek 19.3'de gösterilmektedir.

<sup>1</sup> O izotopunun radyoaktif olmadığına dikkat ediniz.

**Örnek 19.3**

$^{56}_{26}\text{Fe}(\text{d},\alpha)^{54}_{25}\text{Mn}$ , çekirdek tepkimesinin denkleştirilmiş eşitliğini yazınız. Burada “d” döteryum çekirdeğini, yani  $^2_1\text{H}$  izotopunu simgelemektedir.

**İzlenecek Yol** Denkleştirilmiş eşitliği yazarken  $^{56}_{26}\text{Fe}$ ’in tepkimeye giren,  $^{54}_{25}\text{Mn}$ ’ın ise ürün olduğunu hatırlayınız. Parantez içindeki birinci simge (d) bombardıman eden, ikinci simge olan ( $\alpha$ ) ise salınan parçacıktır.

**Çözüm** Yukarıdaki bilgiler bize demir-56’nın döteryum çekirdeği ile bombardıman edildiğini ve bunun sonucunda Manganyum-54 çekirdeği ile bir  $\alpha$  parçacığının ( $^4_2\text{He}$ ) oluştuğunu söylemektedir. Dolayısıyla bu tepkime için eşitlik şöyle yazılabilir:



**Kontrol** Denklemin her iki tarafında atom numaralarının ve kütle numaralarının toplamının birbirine eşit olduğundan emin olun.

**Alıştırma**  $^{106}_{46}\text{Pd}(\alpha,\text{p})^{109}_{47}\text{Ag}$  için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

Benzer problemler: 19.37, 19.38.

Hafif elementler genel olarak radyoaktif olmamalarına rağmen, çekirdekleri uygun parçacıklarla bombardıman edilerek radyoaktif hale getirilebilirler. Daha önce gördüğümüz gibi, karbon-14 izotopu azot-14’ün nötronlarla bombardımanı sonucu elde edilebilir. Tritiyum,  $^3_1\text{H}$  aşağıdaki bombardıman ile elde edilebilir:



Tritiyum da  $\beta$  parçacığı salınımı ile parçalanır:

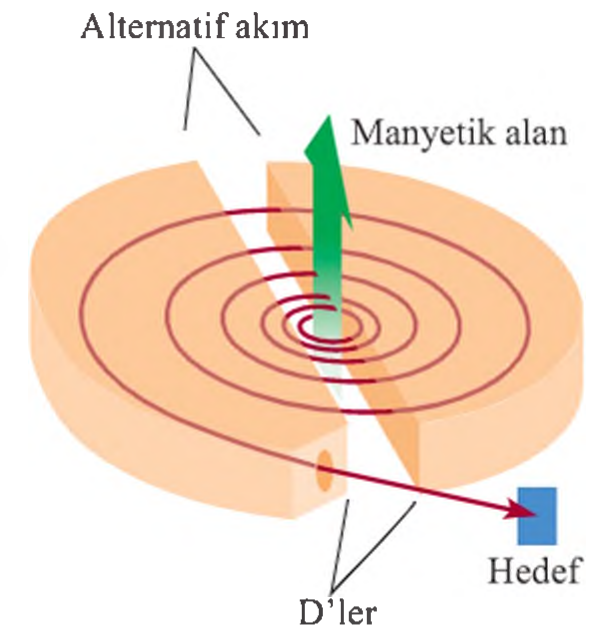
**Parçacık Hızlandırıcılar**

Sentetik izotopların çoğu, nötron bombardımanı ile elde edilir. Bunun için nötronların uygun olmasının sebebi, nötronların yüksüz olmaları nedeniyle hedef çekirdekler tarafından itme kuvveti ile saptırılmamalarıdır. Nötron yerine proton ya da  $\alpha$  tanecikleri gibi pozitif yüklü tanecikler kullanıldığında, bu taneciklerin hedef çekirdeklerle kendileri arasındaki elektrostatik itmeyi yenecek büyük bir kinetik enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Alüminyumdan fosforun elde edilmesi buna bir örnektir:



Bu tür bir tepkimenin olabilmesi için *parçacık hızlandırıcı*lara gerek vardır. Parçacık hızlandırıcılar yüklü taneciklerin hızını artırmak için manyetik ya da elektrik alanı kullanırlar (Şekil 19.4). Bu amaç için özel olarak oluşturulmuş tabakalar üzerindeki kutupların (+ ve -) dalgali olarak değiştirilmesi, taneciğin spiral bir yol boyunca hızlanmasına yol açar. Bu tanecikler istenilen çekirdek tepkimesini başlatacak enerjiye sahip olduklarında, çarpışma için hedef maddeye yönlendirilirler.

Çeşitli tasarımlarda parçacık hızlandırıcılar geliştirilmiştir. Sayfa 864’te gösterilen ve dünyanın en büyük parçacık hızlandırıcısı olan Large Hadron Collider (LHC), Fransa İsviçre arasındaki sınır boyunca yerin yaklaşık 100 m altında, 27 km’lik dairesel tünel içinde oluşturulmuştur. Artık günümüzde parçacıkları ışık hızına yakın bir hızda hızlandırmak mümkündür. (Einstein’in görecelik kuramına göre, kalan kütlesi sıfır olan fotonlar hariç, bir parçacığın ışık hızında hareket ettirilmesi mümkün değildir). Fizikçiler



**Şekil 19.4** Bir siklotron parçacık hızlandırıcısının şematik gösterimi. Hızlandırılacak olan parçacık (bir iyon) merkezden hızlandırılmaya başlanır ve yüksek hıza ulaşmaya kadar manyetik ve elektrik alan etkisinde dairesel bir yol boyunca harekete zorlanır. Manyetik alan, içi boş ve elektrot olarak görev yapan D düzlemine diktir (D şeklinde oldukları için öyle adlandırılmıştır).



tarafından hızlandırıcılarda oluşturulan yüksek enerjili parçacıklar, atom çekirdeklerini parçalamak için kullanılırlar. Parçalanma tepkimeleri sonucunda elde edilen kalıntılar, çekirdek yapısı ve bağlanma kuvvetleri hakkında önemli bilgiler verirler.

### Transuranyum Elementleri

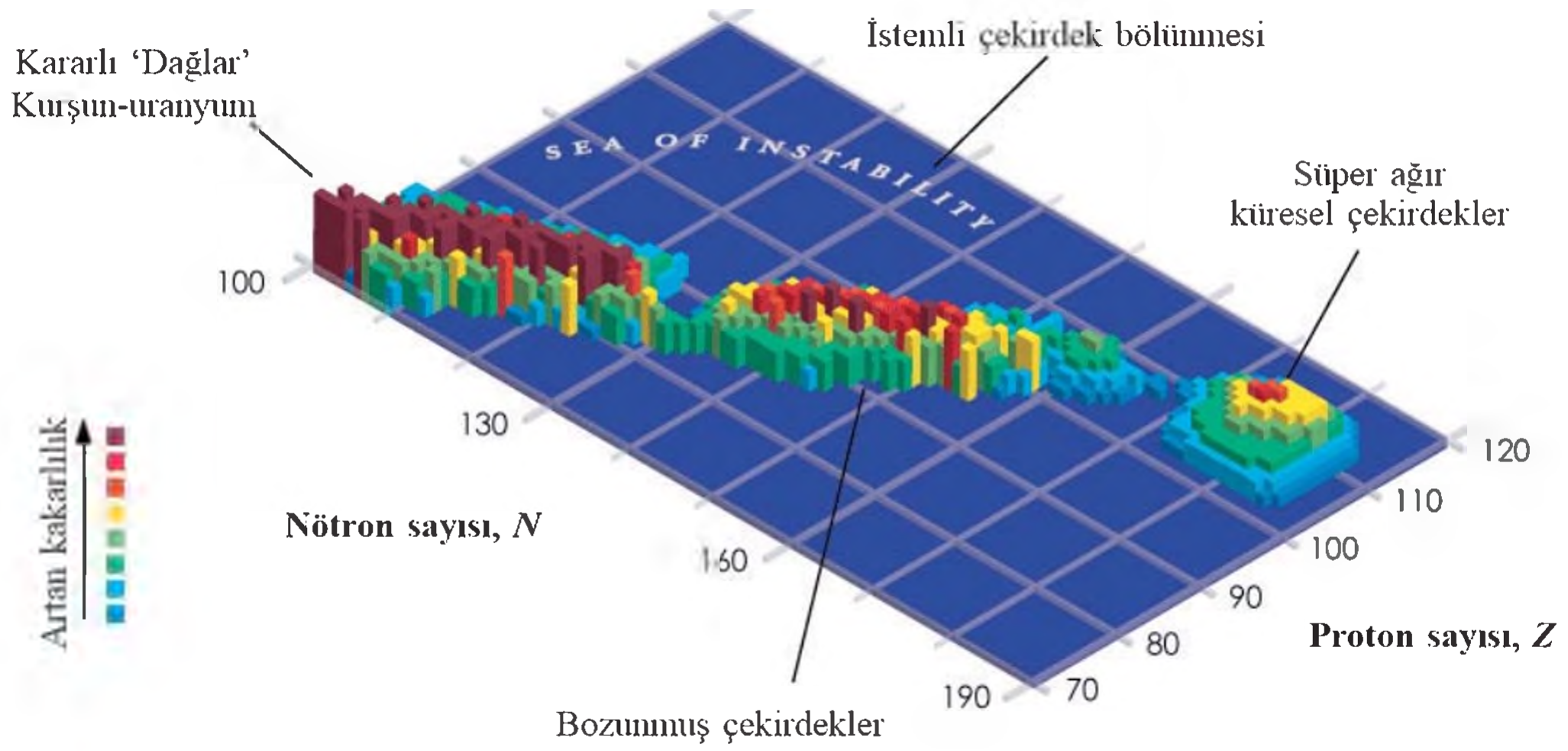
*Transuranyum elementleri* olarak adlandırılan ve atom numarası 92'den büyük olan elementleri elde etmek, tanecik hızlandırıcılarla mümkün olmuştur. Bu yolla ilk defa, 1940 yılında neptünyum ( $Z = 93$ ) elde edildi. O zamandan bu yana, 25 tane daha transuranyum elementi sentezlenmiştir. Bu elementlerin bütün izotopları radyoaktiftir. Çizelge 19.4'te transuranyum elementleri kopernikyuma ( $Z = 112$ ) kadar sıralanmış ve oluşum tepkimeleri verilmiştir.

### Karalılık Adası

En son 2010 yılında sentezlenen 117 numaralı element, periyodik çizelgede önceden oluşturulmuş 118. elemente kadar olan alanı doldurmuştur. Çekirdek kimyası üzerinde çalışan bilim insanları, atomlarının yarılanma ömrü uzun olan bazı ağır elementlerin, bir "karalılık adası" oluşturabileceklerine inanmaktadırlar (Şekil 19.5). Atomların elektronik yapısına benzer şekilde, atom çekirdekleri proton ve nötronların ortak merkezli kabukları olarak düşünülebilir. En dıştaki kabuklar dolu olduğunda en karalı çekirdekler meydana gelir. Bazı kuramlar karalılık adasının tahmini merkezinin 184 nötron ve 114,120 veya 126 proton ile oluşabileceğini öngörmektedirler. Önemli teknik zorluklara rağmen, bilim insanları atom numarası 119, 120 ve sonraki elementlerin bir gün sentezleneceğini umut etmektedirler. Bu elementlerin izotoplarının yarı-

**Çizelge 19.4** Transuranyum elementleri

Atom Numarası	Adı	Simgesi	Oluşum Tepkimesi
93	Neptünyum	Np	${}^{238}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + {}^0_{-1}\beta$
94	Plütinyum	Pu	${}^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^0_{-1}\beta$
95	Amerikyum	Am	${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{240}_{95}\text{Am} + {}^0_{-1}\beta$
96	Küriyum	Cm	${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^1_0\text{n}$
97	Berkelyum	Bk	${}^{241}_{95}\text{Am} + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{243}_{97}\text{Bk} + 2{}^1_0\text{n}$
98	Kaliforniyum	Cf	${}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{245}_{98}\text{Cf} + {}^1_0\text{n}$
99	Einsteinium	Es	${}^{238}_{92}\text{U} + 15{}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{253}_{99}\text{Es} + 7{}^0_{-1}\beta$
100	Fermiyum	Fm	${}^{238}_{92}\text{U} + 17{}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{255}_{100}\text{Fm} + 8{}^0_{-1}\beta$
101	Mendelevyum	Md	${}^{253}_{99}\text{Es} + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{256}_{101}\text{Md} + {}^1_0\text{n}$
102	Nobelyum	No	${}^{240}_{96}\text{Cm} + {}^{12}_6\text{C} \longrightarrow {}^{254}_{102}\text{No} + 4{}^1_0\text{n}$
103	Lavrensiyum	Lr	${}^{253}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_5\text{B} \longrightarrow {}^{260}_{103}\text{Lr} + 5{}^1_0\text{n}$
104	Rutherfordiyum	Rf	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{12}_6\text{C} \longrightarrow {}^{257}_{104}\text{Rf} + 4{}^1_0\text{n}$
105	Dubniyum	Db	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{15}_7\text{N} \longrightarrow {}^{260}_{105}\text{Db} + 4{}^1_0\text{n}$
106	Seaborgiyum	Sg	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{18}_8\text{O} \longrightarrow {}^{263}_{106}\text{Sg} + 4{}^1_0\text{n}$
107	Bohriyum	Bh	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{54}_{24}\text{Cr} \longrightarrow {}^{262}_{107}\text{Bh} + {}^1_0\text{n}$
108	Hassiyum	Hs	${}^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{58}_{26}\text{Fe} \longrightarrow {}^{264}_{108}\text{Hs} + {}^1_0\text{n}$
109	Meitneriyum	Mt	${}^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{58}_{26}\text{Fe} \longrightarrow {}^{264}_{109}\text{Mt} + {}^1_0\text{n}$
110	Darmstandtiyum	Ds	${}^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{62}_{28}\text{Ni} \longrightarrow {}^{269}_{110}\text{Ds} + {}^1_0\text{n}$
111	Röntgeniyum	Rg	${}^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{64}_{28}\text{Ni} \longrightarrow {}^{272}_{111}\text{Rg} + {}^1_0\text{n}$
112	Kopernikyum	Cn	${}^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{70}_{30}\text{Zn} \longrightarrow {}^{277}_{112}\text{Cn} + {}^1_0\text{n}$



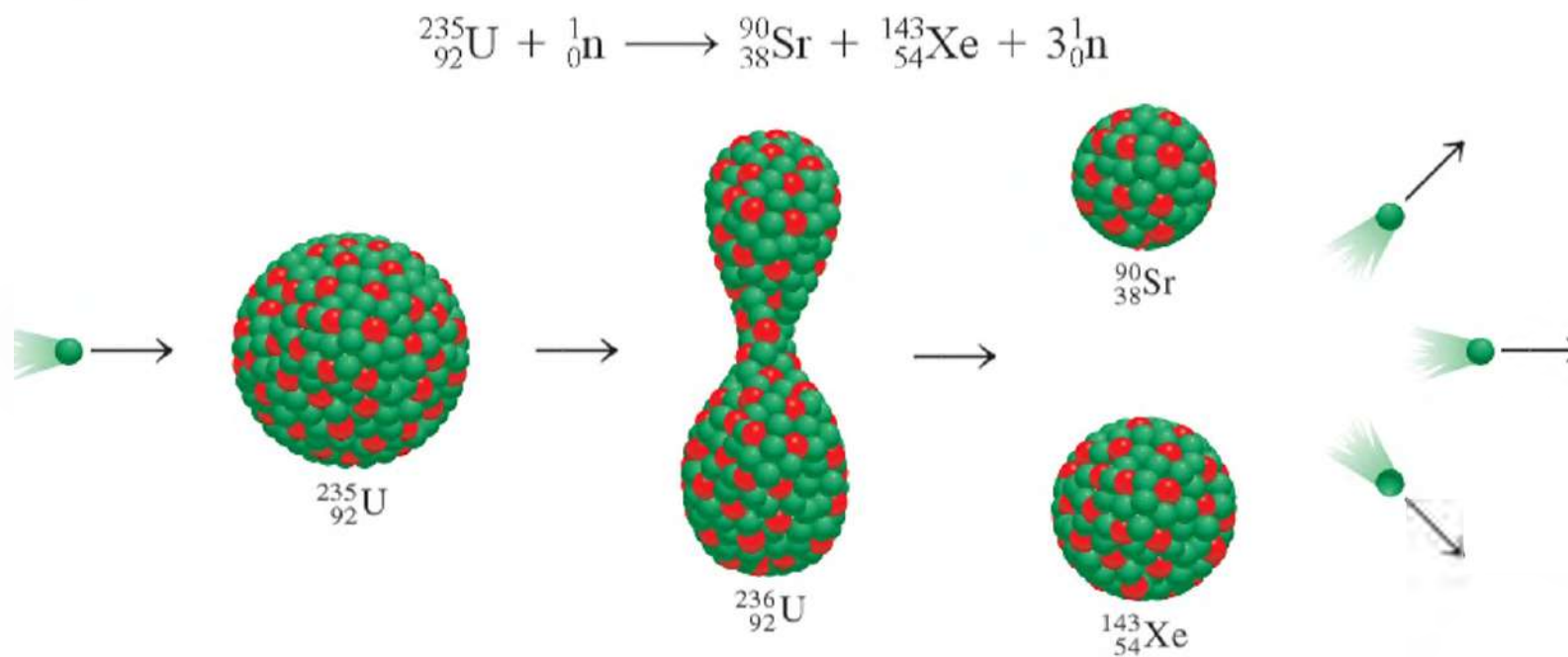
Şekil 19.5 Kararlılık adası.

lanma ömürleri saniye, gün, hatta yıl olabilir (Bu güne kadar ki süper ağır elementlerin yarı ömürlerinin saniyenin bile kesirleri kadar olmasının tersine). Sanayi ve tıpta bunların uygulama alanı bulmaları da muhtemeldir. Bilim insanları için ilginç soru şudur: Periyodik çizelgede bir sona gelinir mi? Gelinirse, nerede sona erer?

## 19.5 Çekirdek Bölünmesi

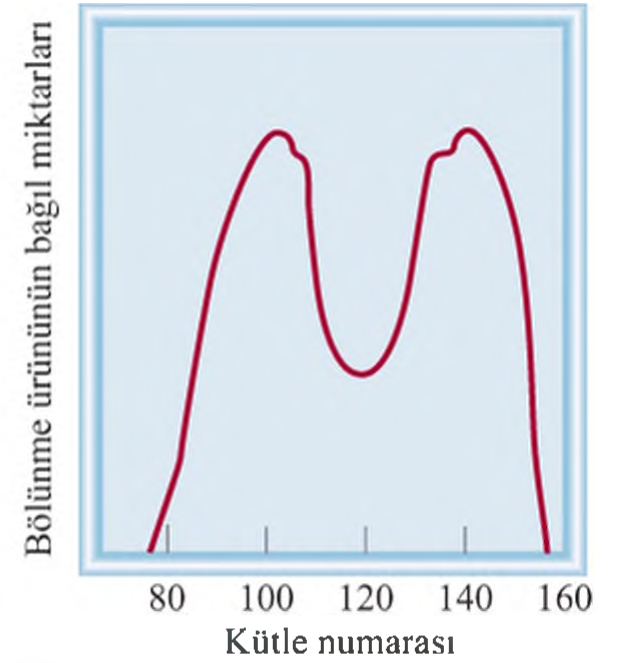
Ağır bir çekirdeğin (kütle numarası  $> 200$ ) daha küçük kütleli çekirdeklere ve bir ya da daha fazla nötrona bölünmesi işlemine **çekirdek bölünmesi** denir. Ağır çekirdekler oluşan ürünlerinden daha kararsız olduklarından (bkz. Şekil 19.2), bu işlem sonucunda büyük miktarda bir enerji açığa çıkar.

Çalışılan ilk çekirdek bölünme tepkimesi uranyum-235'in yavaş nötronlarla bombardımanıdır. Bu nötronların hızı, oda sıcaklığındaki hava moleküllerinin hızı ile karşılaştırılabilir. Bahsedilen bu şartlarda, uranyum-235'in çekirdek bölünmesi Şekil 19.6'da gösterildiği gibi olur. Gerçekten bu tepkime çok karmaşıktır ve bölünme ürünleri arasında 30'dan fazla farklı element bulunmaktadır (Şekil 19.7). Bunun için temsili bir tepkime aşağıda verilmektedir:



**Şekil 19.6** Uranyum-235'in çekirdek bölünmesi. Uranyum-235 çekirdeği bir nötron (yeşil küre) yakaladığında bölünür ve daha küçük iki çekirdek oluşturur. Bölünen her uranyum-235 çekirdeğinden ortalama 2,4 nötron yayılır.

Animasyon  
Çekirdek bölünmesi



**Şekil 19.7** Kütle numarasının bir fonksiyonu olarak Uranyum-235'in bölünmesinden oluşan ürünlerin bağıl olarak verimleri.



**Çizelge 19.5**

<sup>235</sup>U'nun ve Bölünme  
Ürünlerinin Çekirdek  
Bağlanma Enerjileri

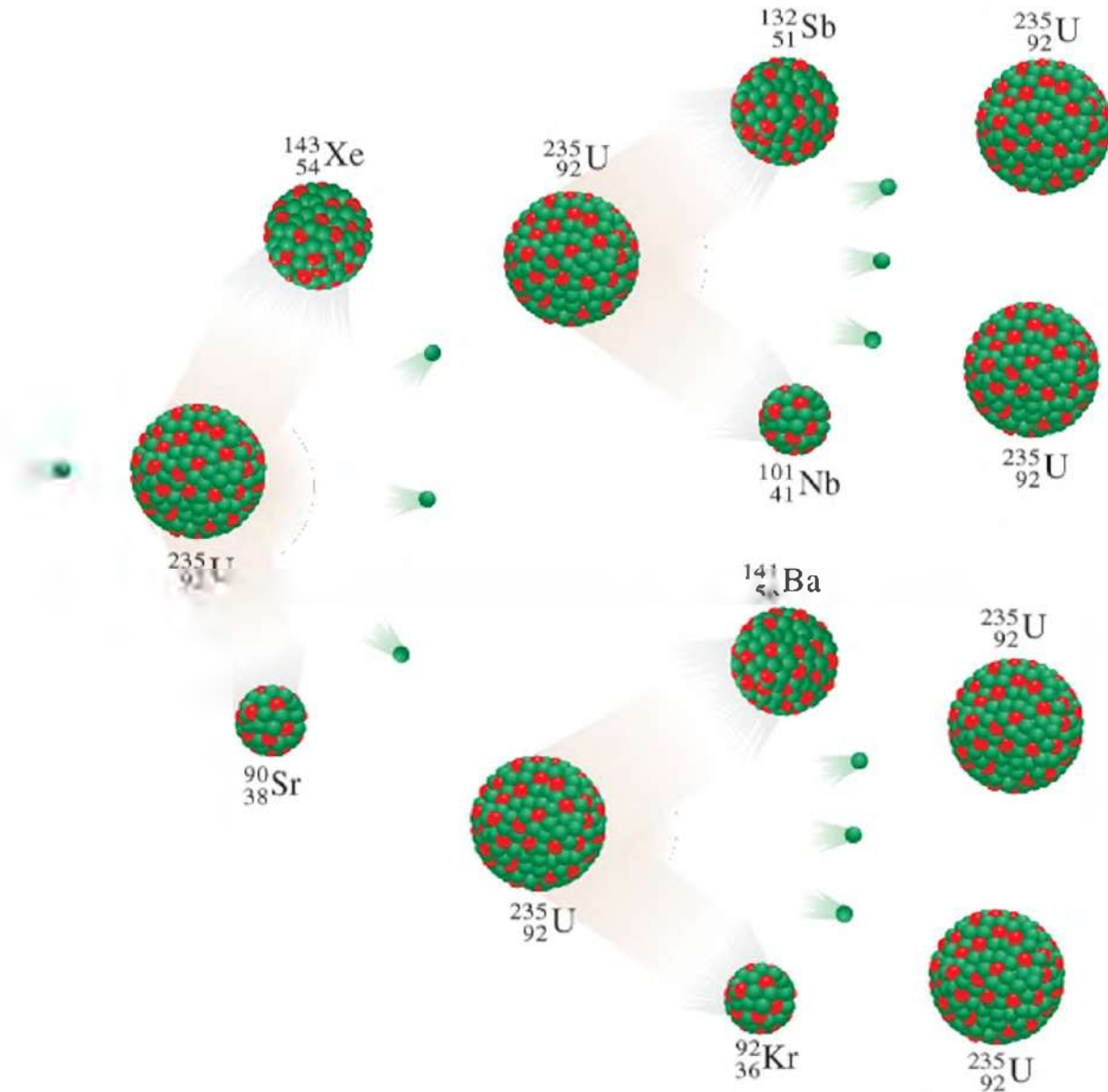
	Çekirdek Bağlanma Enerjisi
<sup>235</sup> U	$2,82 \times 10^{-10}$ J
<sup>90</sup> Sr	$1,23 \times 10^{-10}$ J
<sup>143</sup> Xe	$1,92 \times 10^{-10}$ J

Çok sayıda ağır çekirdek bölünmeye uğratılabilmesine rağmen, sadece doğal olarak bulunan uranyum-235'in ve yapay olarak bulunan plütonyum-239 izotopunun bölünmesi pratik önemi olan bölünmelerdir. Uranyum-235 ve bölünmesinden oluşan ürünlerin çekirdek bağlanma enerjileri Çizelge 19.5'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, uranyum-235'in nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisi, stronsiyum-90 ve ksenon-143'ün bağlanma enerjileri toplamından daha azdır. Bunun için, bir uranyum-235 çekirdeği daha küçük iki çekirdeğe bölünmesiyle ancak bir miktar enerji açığa çıkar. Şimdi bu enerjinin büyüklüğünü tahmin edelim. Her uranyum-235 çekirdeği için, tepkenlerin ve ürünlerin bağlanma enerjileri arasındaki fark  $(1,23 \times 10^{-10} + 1,92 \times 10^{-10})$  J -  $(2,82 \times 10^{-10})$  J, yani  $3,3 \times 10^{-11}$  J'dür. Bir mol uranyum-235 için açığa çıkan enerji ise,  $(3,3 \times 10^{-11}) \times (6,02 \times 10^{23})$ , yani  $2,0 \times 10^5$  J'dür. 1 ton kömürün yanma ısısının yaklaşık  $5 \times 10^7$  J olduğu düşünülürse, bu bölünme tepkimesinin aşırı derecede ekzotermik bir tepkime olduğu açıktır.

Uranyum-235 bölünme tepkimesinin önemi, sadece açığa çıkan büyük miktardaki enerjiden değil, aynı zamanda bu bölünmeyi başlatandan daha fazla nötron üretmesinden de kaynaklanmaktadır. Bu özellik, bu **çekirdek zincir tepkimesinin** meydana gelmesine ve *birbirini izleyen çekirdek bölünme tepkimelerinin kendiliğinden oluşmasına* neden olur. Bölünmenin başlangıç aşamalarında oluşan nötronlar, diğer uranyum-235 çekirdeklerinin bölünmesini tetikleyebilirler. Bu, daha fazla nötron üretimine neden olur ve işlem bu şekilde devam eder gider. Tepkime çevreye büyük miktarda ısı yayar ve bir saniyeden daha az bir sürede kontrol edilemez duruma gelir.

Bir zincir tepkimesinin meydana gelmesi için numunede nötronları yakalayabilecek miktarda uranyum-235 bulunmalıdır. Aksi takdirde nötronların çoğu örnekten uzaklaşır ve zincir tepkimesi meydana gelmez. Bu durumda örneğin kütlesi **kritik altı kütle** olarak adlandırılır. Şekil 19.8'de bölünebilecek olan madde miktarı kritik kütle-den daha büyük ya da ona eşit olduğu zaman ne olacağı gösterilmektedir. **Kritik kütle**, *çekirdek zincir tepkimesinin kendiliğinden oluşabilmesi için gereken minimum bölünebilen madde miktarıdır*. Bu şartlarda, nötronların birçoğu uranyum-235 çekirdekleri tarafından yakalanabilecek ve bir zincir tepkimesi meydana gelebilecektir.

**Şekil 19.8** Eğer kritik kütle mevcutsa, bölünme süresince yayılan nötronların çoğu diğer uranyum-<sup>235</sup> çekirdekleri tarafından yakalanacak ve zincir tepkimesi meydana gelecektir.

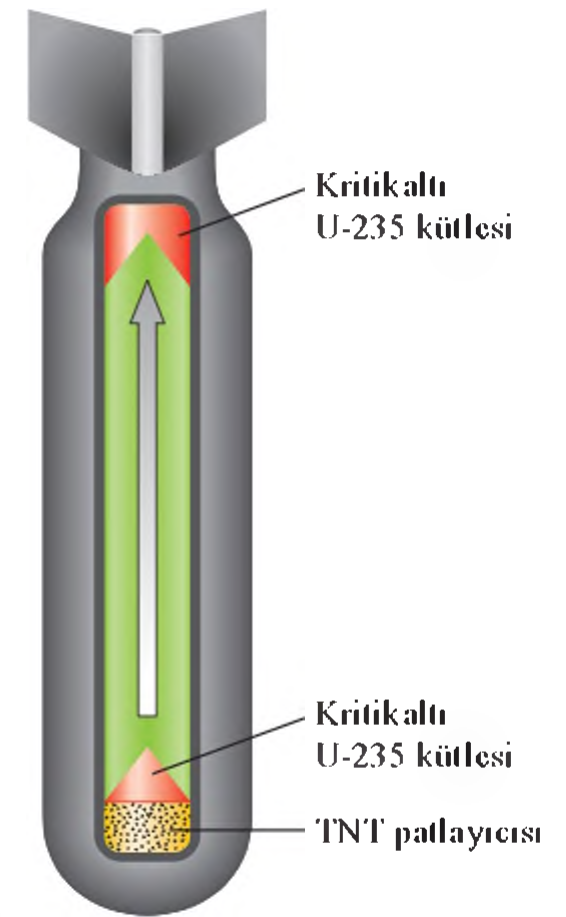


## Atom Bombası

Çekirdek bölünmesinin ilk uygulaması atom bombasının yapılmasıyla olmuştur. Peki, böyle bir bomba nasıl yapılabilinmekte ve patlatılabilmektedir? Bunun tasarımındaki can alıcı faktör, bomba için gerekli kritik kütlelerin belirlenmesidir. Küçük bir atom bombası bile, 20000 ton TNT'ye (trinitrotoluen) eşdeğerdir. 1 ton TNT'nin açığa çıkardığı enerji yaklaşık  $4 \times 10^9$  J olduğuna göre, 20000 ton TNT  $8 \times 10^{13}$  J enerji üretecektir. Daha önceki incelememizde, bölünen 1 mol (veya 235 g) uranyum-235'in  $2 \times 10^{11}$  J'luk bir enerji yaydığını gördük. Buna göre, küçük bir bombadaki izotopların kütlesi an az şudur:

$$235 \text{ g} \times \frac{8 \times 10^{13} \text{ J}}{2,0 \times 10^{11} \text{ J}} \approx 1 \text{ kg}$$

Patlama tehlikesinden dolayı bir atom bombası asla kritik kütlede çekirdeğin bir araya getirilmesi ile hazırlanamaz. Bunun yerine, Şekil 19.9'da görüldüğü gibi, iki kritik altı U-235 kütlesi bombaya ayrı ayrı yerleştirilir ve bunları bir araya getirip kritik kütleyi elde etmek için TNT gibi bir patlayıcıdan yararlanır. Cihazın merkezindeki bir kaynaktan çıkan nötronlar çekirdek zincir tepkimesini başlatırlar. 6 Ağustos 1945' de Japonya'nın Hiroşima kentine atılan bombada bölünebilen madde uranyum-235 idi. Üç gün sonra Nagazaki üzerinde patlatılan bombada ise plütonyum-239 kullanılmıştı. Bu iki olayda gerçekleştirilen bölünme tepkimeleri yıkımın boyutu açısından benzerdi.



**Şekil 19.9** Bir atom bombasının şematik gösterimi. İlk önce TNT patlayıcılar ateşlenir. Patlama, çekirdek bölünmesine uğrayacak olan maddenin kısımlarını birleştirerek, kritik kütlede daha büyük bir kütle oluşturmayı sağlar.

## Nükleer Reaktörler

Çekirdek bölünmesinin barışçıl ancak tartışmalı bir uygulaması, bir çekirdek reaktöründe kontrollü zincir tepkimesinden açığa çıkan ısıdan elektrik enerjisi üretimidir. Halen Birleşik Devletlerde elektrik enerjisinin yaklaşık % 20'si nükleer reaktörlerden sağlanmaktadır. Bu küçük bir miktardır, ancak enerji üretimine katkısı önemsiz anlamına gelmez. Nükleer reaktörlerin birkaç farklı tipi vardır. Biz onlardan üç tanesinin temel özelliklerini, avantaj ve dezavantajları ile birlikte inceleyeceğiz.

### Hafif Su Reaktörleri

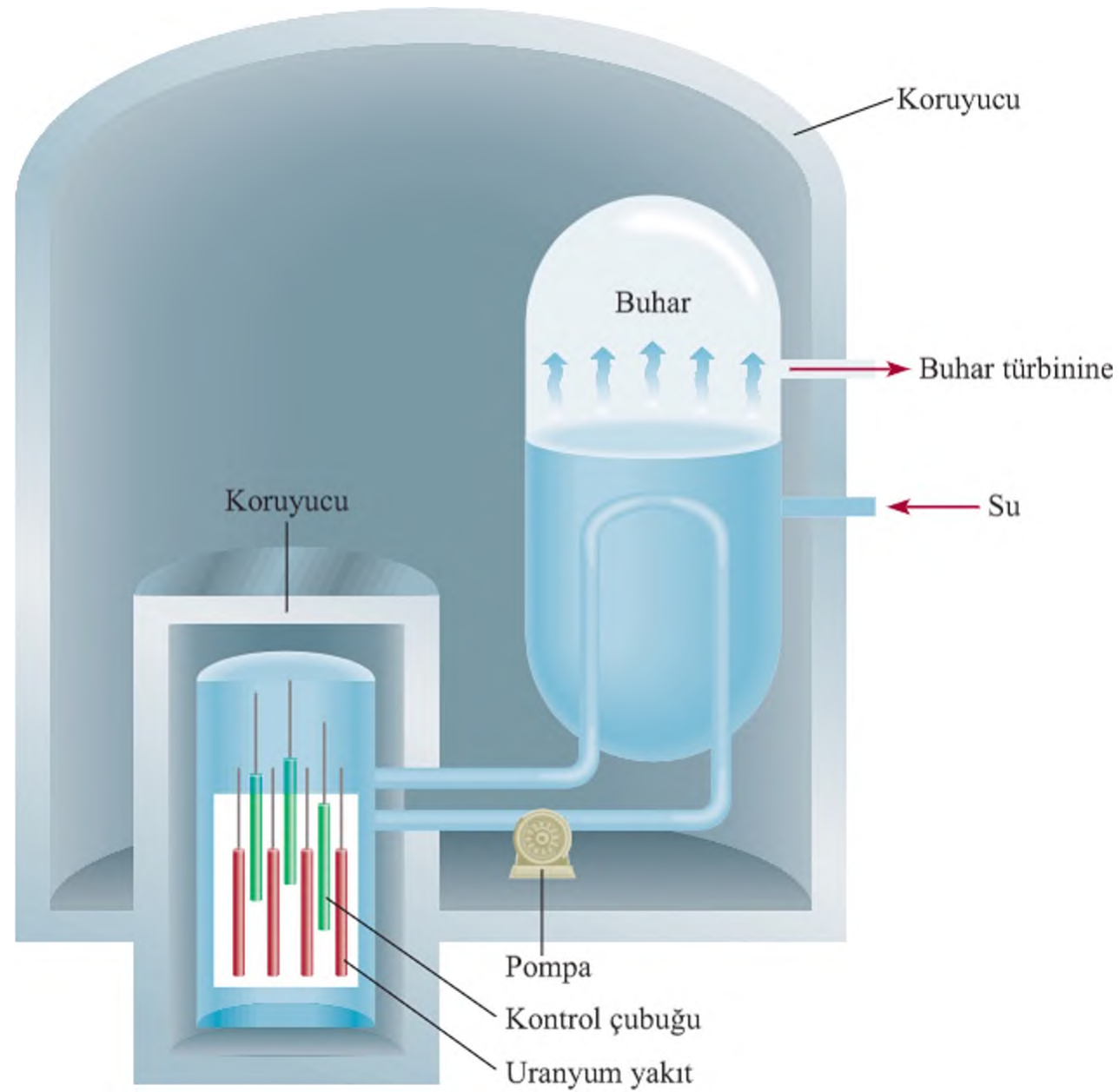
Dünyadaki nükleer reaktörlerin çoğu hafif su reaktörüdür. Şekil 19.10'da böyle bir reaktörün şematik diyagramı gösterilmiştir. Şekil 19.11 ise nükleer bir reaktörün çekirdeğindeki yakıt ıkmal işlemini göstermektedir.

Çekirdek bölünmesi işleminde nötronların hızı önemli konudur. Yavaş nötronlar uranyum-235 çekirdeklerini hızlı nötronlardan daha verimli bir şekilde parçalarlar. Bölünme tepkimeleri oldukça ekzotermik oldukları için, bu tepkimelerde oluşan nötronlar genellikle yüksek hızda hareket ederler. Çekirdek parçalanması başlatılmadan önce, nötronların daha etkili olabilmesi için, bu nötronlar yavaşlatılmalıdır. Bu amaçla bilim insanları, nötronların kinetik enerjisini azaltan ve moderatör olarak adlandırılan maddeler kullanmaktadırlar. İyi bir moderatör birkaç gereksinimi aynı anda karşılamalıdır: Örneğin zehirli olmamalı, çok miktarda gerektiği için ucuz olmalı ve aynı zamanda nötron bombardımanı sonucu bir radyoaktif maddeye dönüşmemelidir. Dahası, soğutma sıvısı olarak da kullanılabilir diye moderatörün akışkan olması bir avantajdır. Su, bu amaç için düşünülen pek çok maddeden daha uygun olmasına karşın istenenlerin tamamını aynı anda karşılayan bir madde yoktur. Moderatör olarak hafif suyun ( $H_2O$ ) kullanıldığı reaktörler hafif su reaktörleri olarak adlandırılırlar. Çünkü sudaki  $^1H$ , hidrojen elementinin en hafif izotopudur.

Nükleer yakıtlar genellikle uranyumun oksitleri ( $U_3O_8$ ) şeklindedir (Şekil.19.12). Doğal oluşan uranyum yaklaşık % 0,7 uranyum-235 izotopu içerir. Bu derişim, küçük ölçekte bir zincir tepkimesini devam ettirmek için bile çok düşüktür. Bir hafif su reaktör-



**Şekil 19.10** Bir çekirdek bölünme reaktörünün şematik gösterimi. Çekirdek bölünme işlemi kadmiyum ya da bor çubuklar ile kontrol altına alınır. İşlemde üretilen ısı buhar üretme amacıyla kullanılır. Buhar, ısı değişimi yoluyla elektrik enerjisi üretir.

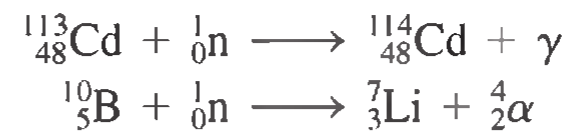


**Şekil 19.11** Bir nükleer reaktör çekirdeğine yakıt doldurulması.



**Şekil 19.12** Uranyum oksit, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

törtünün etkili bir şekilde çalışabilmesi için Uranyum-235 derişimi %3-4 olacak şekilde zenginleştirilmelidir. Bir atom bombası ile bir nükleer reaktör arasındaki temel fark, nükleer reaktörde meydana gelen tepkimenin her zaman kontrol altında tutulmasıdır. Tepkime hızını belirleyen faktör mevcut nötronların sayısıdır. Bu nötronların sayısı yakıt elementleri arasına kadmiyum ya da bor kontrol çubukları konularak kontrol edilebilir. Bu çubuklar aşağıdaki eşitliğe göre nötron yakalarlar:



Burada  $\gamma$ , gama ışınlarını göstermektedir. Eğer kontrol çubukları olmasaydı, radyoaktif madde tarafından üretilen ve çevreye verilen ısı reaktör merkezini eritecek ve radyoaktif maddeler çevreye yayılacaktı.

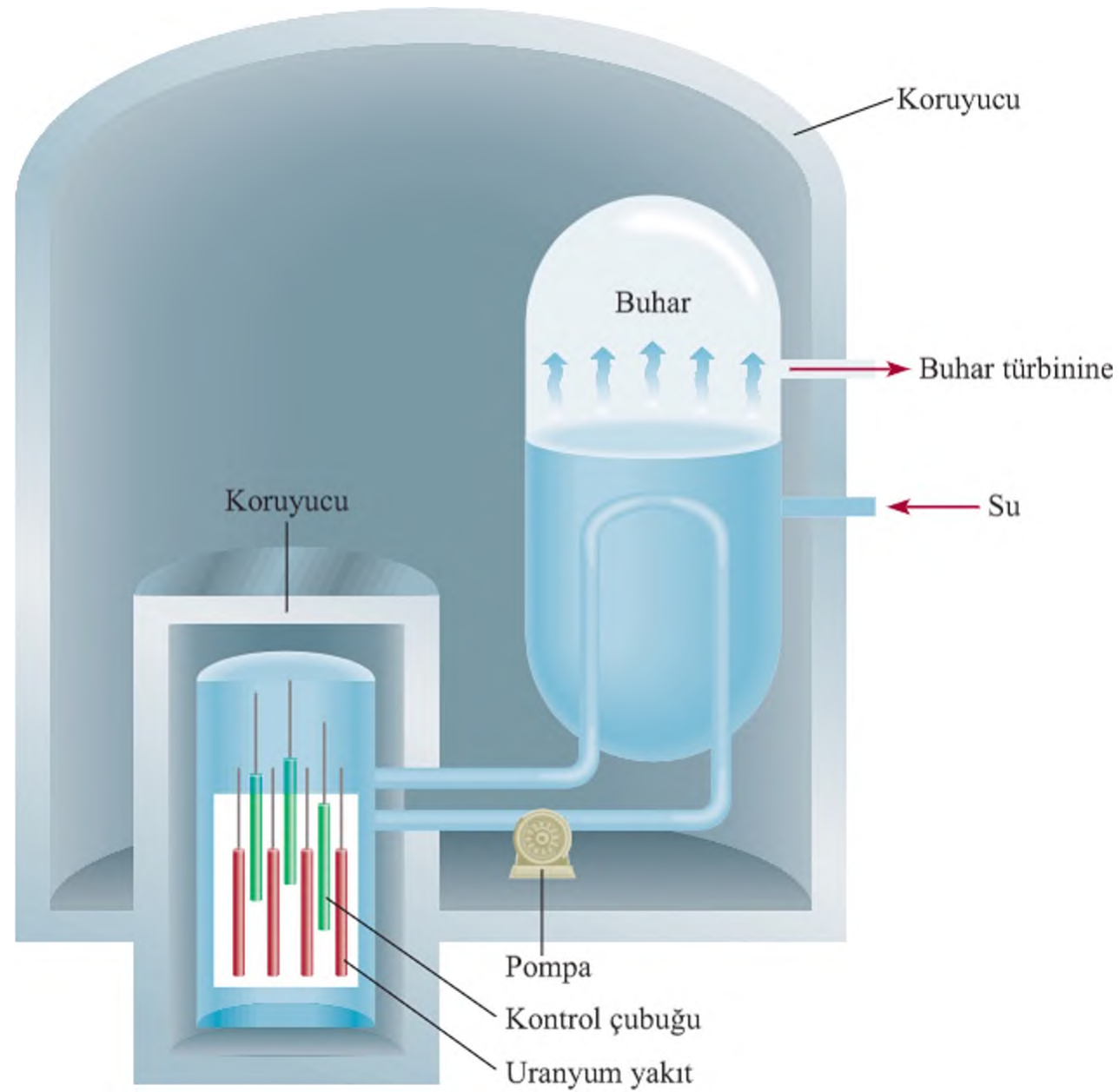
Nükleer reaktörler, çekirdek tepkimeleri tarafından yayılan ısıyı soğutan ve onu reaktör dışına aktaran muazzam soğutma sistemlerine sahiptirler. Dışarıya transfer edilen bu ısı bir elektrik jeneratörünü çalıştırmak için gerekli buharı üretmede kullanılır. Bu yönüyle bir nükleer santral fosil yakıtlarıyla çalışan geleneksel elektrik santrallerine benzer. Her iki durumda da buharı yoğunlaştırmak ve yeniden kullanmak için çok büyük miktarda soğutma suyuna ihtiyaç vardır. Bu yüzden çoğu nükleer santral, ırmağın veya gölün yakınına inşa edilir. Ne yazık ki bu soğutma yöntemi ısısal kirliliğe neden olmaktadır (bkz. Kesim 12.4).

### Ağır Su Reaktörleri

Nükleer reaktörlerin diğer bir tipinde moderatör olarak H<sub>2</sub>O'dan daha ziyade D<sub>2</sub>O (ağır su) kullanılır. Döteryum, nötronları sıradan hidrojene göre çok daha az soğutur ve reaktör daha az sayıda nötron soğurduğu için daha verimli çalışır. Bu durumda uranyumun zenginleştirilmesine gerek kalmaz. Ancak döteryumun daha az sayıda nötron yakalaması (etkinliği az bir moderatör olması), reaktörün çalışmasında olumsuz bir etkiye de sahiptir. Bu olumsuz etki, çok sayıda nötronun reaktörden dışarı kaçmasıdır, ancak bu çok önemli bir eksiklik değildir.



**Şekil 19.10** Bir çekirdek bölünme reaktörünün şematik gösterimi. Çekirdek bölünme işlemi kadmiyum ya da bor çubuklar ile kontrol altına alınır. İşlemde üretilen ısı buhar üretme amacıyla kullanılır. Buhar, ısı değişimi yoluyla elektrik enerjisi üretir.

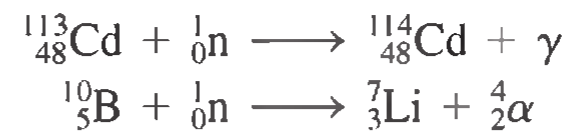


**Şekil 19.11** Bir nükleer reaktör çekirdeğine yakıt doldurulması.



**Şekil 19.12** Uranyum oksit,  $U_3O_8$

törtütün etkili bir şekilde çalışabilmesi için Uranyum-235 derişimi %3-4 olacak şekilde zenginleştirilmelidir. Bir atom bombası ile bir nükleer reaktör arasındaki temel fark, nükleer reaktörde meydana gelen tepkimenin her zaman kontrol altında tutulmasıdır. Tepkime hızını belirleyen faktör mevcut nötronların sayısıdır. Bu nötronların sayısı yakıt elementleri arasına kadmiyum ya da bor kontrol çubukları konularak kontrol edilebilir. Bu çubuklar aşağıdaki eşitliğe göre nötron yakalarlar:



Burada  $\gamma$ , gama ışınlarını göstermektedir. Eğer kontrol çubukları olmasaydı, radyoaktif madde tarafından üretilen ve çevreye verilen ısı reaktör merkezini eritecek ve radyoaktif maddeler çevreye yayılacaktı.

Nükleer reaktörler, çekirdek tepkimeleri tarafından yayılan ısıyı soğutan ve onu reaktör dışına aktaran muazzam soğutma sistemlerine sahiptirler. Dışarıya transfer edilen bu ısı bir elektrik jeneratörünü çalıştırmak için gerekli buharı üretmede kullanılır. Bu yönüyle bir nükleer santral fosil yakıtlarıyla çalışan geleneksel elektrik santrallerine benzer. Her iki durumda da buharı yoğunlaştırmak ve yeniden kullanmak için çok büyük miktarda soğutma suyuna ihtiyaç vardır. Bu yüzden çoğu nükleer santraller ırmak veya göl yakınına inşa edilir. Ne yazık ki bu soğutma yöntemi ısısal kirliliğe neden olmaktadır (bkz. Kesim 12.4).

### Ağır Su Reaktörleri

Nükleer reaktörlerin diğer bir tipinde moderatör olarak  $H_2O$ 'dan daha ziyade  $D_2O$  (ağır su) kullanılır. Döteryum, nötronları sıradan hidrojene göre çok daha az soğutur ve reaktör daha az sayıda nötron soğurduğu için daha verimli çalışır. Bu durumda uranyumun zenginleştirilmesine gerek kalmaz. Ancak döteryumun daha az sayıda nötron yakalaması (etkinliği az bir moderatör olması), reaktörün çalışmasında olumsuz bir etkiye de sahiptir. Bu olumsuz etki, çok sayıda nötronun reaktörden dışarı kaçmasıdır, ancak bu çok önemli bir eksiklik değildir.

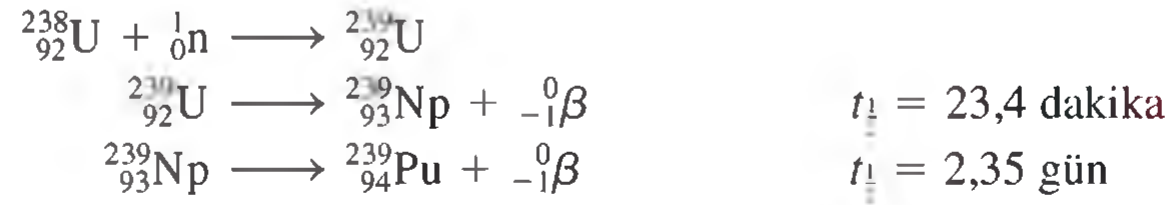


Ağır su reaktörlerinin en önemli üstünlüğü, çok maliyet gerektiren uranyum zenginleştirme işlemlerine ihtiyaç duyulmamasıdır. Ancak, D<sub>2</sub>O normal sudan ya ayrım-sal damıtma ile ya da elektrolizle hazırlanmalıdır. Bir nükleer reaktörde kullanılan su miktarı düşürülecek olursa, bu işlem çok pahalı olabilir. Hidroelektrik gücün bol olduğu ülkelerde elektroliz ile D<sub>2</sub>O üretiminin maliyeti düşürülebilir. Günümüzde Kanada, ağır su nükleer reaktörlerini başarılı bir şekilde kullanan birkaç ülkeden biridir. Ağır su reaktörleri zenginleştirilmiş uranyum gerektirmemesi nedeniyle, uranyumu nükleer silah teknolojisinde kullanmayı amaçlamayan ülkeler için tercih nedenidir.

### Besleyici Reaktörler

**Besleyici reaktörlerde** yakıt olarak uranyum kullanılır. Ancak geleneksel bir nükleer reaktörün aksine, bu tip reaktörler kullanılandan daha fazla çekirdek bölünmesine uğrayabilen maddeler üretirler.

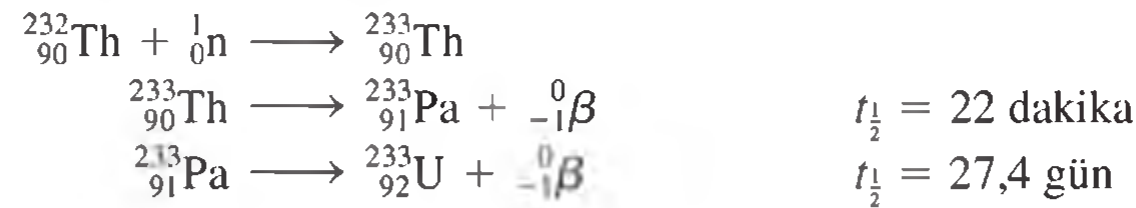
Uranyum-238 hızlı nötronlarla bombardıman edildiğinde, aşağıdaki tepkimelerin meydana geldiğini biliyoruz.



Bu şekilde, bölünemeyen uranyum-238 bölünebilen plütonyum-239 izotopuna dönüştürülür (Şekil 19.13).

Besleyici bir reaktörde uranyum-235 ya da plütonyum-239 içeren nükleer yakıt uranyum-238 ile karıştırılır ve böylece reaktör çekirdeğinde besleme yapılır. Her uranyum-235 (ya da plütonyum-239) çekirdeği bölünürken, uranyum-238 birden fazla nötron yakalar ve plütonyum-239 oluşturur. Böylece başlangıçtaki nükleer yakıt tükenirken bölünebilen madde stoku sürekli olarak artar. Bu sayede bir reaktöre yeniden yakıt koyma aralığı, besleyici olmayan reaktörünkine göre 7-10 yıl artar.

Diğer verimli bir izotop  ${}^{232}_{90}\text{Th}$ 'dir. Toryum yavaş nötronları yakalayarak, tıpkı uranyum-235 gibi bölünebilen bir izotop olan, uranyum-233'e dönüştür.

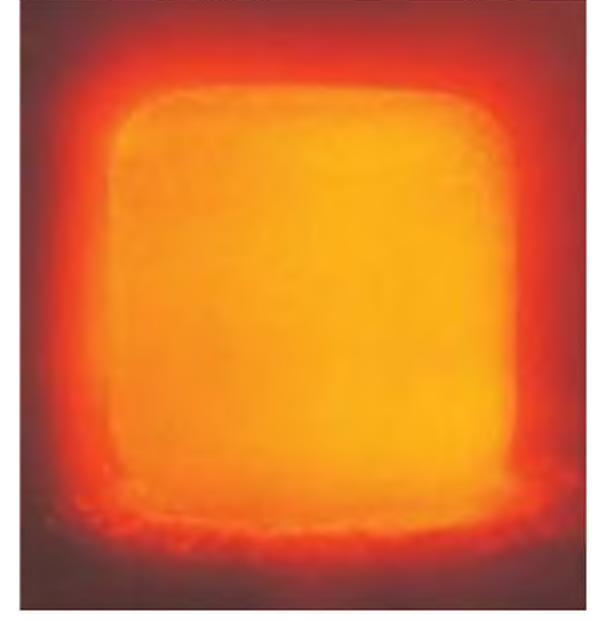


Uranyum-233 ( $t_{1/2} = 1,6 \times 10^5$  yıl) uzun vadeli depolama için yeterince kararlıdır.

Yer kabuğundaki uranyum-238 ve toryum-232 miktarı göreceli olarak bol (sırasıyla 4ppm ve 12 ppm) olmasına karşın besleyici reaktörlerin gelişimi çok yavaştır. Bu gün Dünyada çok az sayıda besleyici reaktör vardır. Birleşik Devletlerde çalışan bir tane bile besleyici reaktör yokken, Fransa ve Rusya'da gibi bazı ülkelerde ise sadece bir kaç tane inşa edilmiştir. Az sayıda olmalarının nedenlerinden biri maliyettir. Besleyici reaktörleri inşa etmek, geleneksel reaktörleri inşa etmekten daha pahalıdır. Aynı zamanda bu tür reaktörlerin inşasında teknik zorluklar da vardır. Sonuç olarak, en azından Birleşik Devletlerde besleyici reaktörlerin geleceği oldukça belirsizdir.

### Nükleer Enerjinin Tehlikeleri

Çevrecilerin de içinde bulunduğu pek çok kişi, çekirdek bölünmesine dayalı enerji üretiminin çok tehlikeli olduğunu düşünmektedirler. Stronsiyum-90 gibi çoğu bölünme ürünleri, yarılanma süresi uzun, tehlikeli radyoaktif izotoplardır. Nükleer yakıt olarak kullanılan ve besleyici reaktörlerde üretilen plütonyum-239, bilinen en zehirli maddelerden birisidir ve yarılanma süresi 24400 yıl olan bir alfa yayıcısıdır.



**Şekil 19.13** Radyoaktif plütonyum oksit'in (PuO<sub>2</sub>) kırmızı ışması.

Uranyumdan kolayca ayrılabilen plütonyum-239, plütonyum oksidi oluşturur.

Plütonyum radyoaktif olmasının yanında zehirli bir kimyasaldır.



## Tabiat'ın Kendi Çekirdek Birleşme Reaktörü

**H**er şey Mayıs 1972'de Fransa'nın Pierrelatte kentinde bir nükleer yakıt üretim tesisindeki rutin bir analizle başladı. Bir uranyum cevherindeki U-235 izotopunun U-238'e oranını kontrol eden bir çalışan şaşırtıcı bir sonuç elde etti. Çok uzun zamandır U-235 ve U-238'in doğal bolluklarının bağıl olarak % 0.7202 ve % 99.2798 olduğu bilinmekteydi. Ancak bu kez, U-235'in miktarı sadece % 0.7171 bulunuyordu. Bu çok küçük bir sapma gibi görülebilir, fakat ölçümler o kadar duyarlıydı ki bu farkın oldukça önemli olduğu düşünüldü. Çalışılan bu cevher Batı Afrika kıyısında küçük bir ülke olan Gabon Cumhuriyetindeki Oklo Madeninden gelmekteydi. Daha sonraki numune analizlerinde U-235'in daha da az olduğu hatta bazı örneklerde % 0.44 civarında bulunduğu görüldü.

U-235'in düşük yüzdesi için akla uygun ilk açıklama, U-235'in bir kısmının bir çekirdek bölünme tepkimesi ile maddede harcanmasıydı. Fakat bu nasıl oluyordu? Böyle bir çekirdek bölünme tepkimesinin gerçekleşeceği, ihtimal olarak birkaç koşul olabilir. Örneğin ağır su varlığında zenginleştirilmemiş uranyum ile bir zincir tepkimesi mümkün olabilir. Diğer ise, tepkime sahasında eğer uranyum cevheri ve ortam düzenleyici bazı özel geometrik zorlamalara göre düzenlenirse, ağır su olmadan da böyle bir çekirdek bölünme tepkimesi olabilir. Ancak, olasılıkların her ikisi de oldukça zorlama görünüyor. En mantıklı açıklama, başlangıçta madendeki uranyum cevheri U-235 ile zenginleşmiş ardından bilinen nükleer reaktörlerdeki gibi hafif su ile çekirdek bölünme tepkimesi meydana gelmiştir.

Daha önce de bahsedildiği gibi U-235'in doğal bolluğu %0.7202'dir ve bundan daha düşük olmamıştır. U-235 ve U-238'in yarılanma ömürleri sırasıyla 700 milyon ve 4,51 milyar yıldır. Bu, U-235'in yarılanma süresi daha kısa olduğu için geçmişte *daha bol* olması gerektiği anlamına gelmektedir. Gerçekte yeryüzü olduğu zamanlarda U-235'in doğal bolluğu % 17 kadar yüksek bir değerdeydi! Bir çekirdek bölünme reaktörünün çalışabilmesi için gerekli en düşük U-235 derişimi % 1 olduğuna göre, son çekirdek zincir tepkimesi 400 milyon yıl kadar önce gerçekleşmiş olmalıdır. Bilim insanları cevherdeki geriye kalan radyoaktif çekirdek bölünme ürünlerinin miktarlarını analiz ederek, Gabon'daki reaktörünün yaklaşık 2 milyar yıl önce çalışmaya başladığı sonucuna vardılar.

Zenginleştirilmiş uranyum numunesi, kontrollü zincir tepkimesinin başlaması için gerekli koşullardan sadece bir tanesidir. Ayrıca yeterli miktarda cevherin ve uygun bir ortam düzenleyicinin olması gerekir. Öyle görünüyor ki, jeolojik dönüşü-



Oklo uranyum rezervlerinde açık ocak madenciliğinin yapıldığı yeri gösteren bu fotoğraf, bir zamanlar nükleer bölünmenin olduğu, bir düzine bölgeyi göstermektedir.

mün sonucu olarak, uranyum cevheri yoğunlaştırılmış yataklar oluşturmak üzere sürekli olarak Oklo bölgesine yığılarak sü-rüklenmektedir. Çekirdek bölünme işlemi için gerekli olan ortam düzenleyici, cevher tortulu içerisinde su kristali olarak bulunan bol miktardaki sudur.

Bu olağan üstü olaylar dizisi, yeryüzünde ilk yaşam koşulları ortaya çıktığı zaman doğal bir çekirdek birleşme reaktörünün çalışmaya başladığını göstermektedir. Bilimsel buluşlarda çoğu kez olduğu gibi, insanların illa da icatçı olması gerekmez, sadece doğayı taklit ederek de buluşlar gerçekleştirebilirler.



Bu güne kadar birçok nükleer kaza olmuştur. 1979'da Pennsylvania'da "Three Mile Island" reaktöründeki kaza, nükleer santrallerin tehlikesini ilk defa kamuoyunun gündemine taşımıştır. Bu olayda reaktörden çok az radyasyon sızmıştır, ancak tamirat yapılırken ve güvenlik konuları tartışılırken santral on yıldan daha fazla kapalı kalmıştır. Bundan birkaç yıl sonra, 26 Nisan 1986'da, Ukrayna'da Çernobil nükleer santrali kontrolden çıkmıştır. Patlama ve yangını takiben çok fazla miktarda radyoaktif madde çevreye yayılmıştır. Yoğun miktarda radyasyona maruz kalınması sonucu, santralin yakınılarında çalışanlar birkaç hafta içerisinde ölmüşlerdir. Ayrıca, kazadan yirmi beş yıl sonra, hala kaç kişi radyasyona bağlı kanser vakalarından öldü bilinmemektedir. Tahminler birkaç bin ile yüzbinler arasında değişmektedir. En son büyük ölçekli nükleer santral kazası, 11 Mart 2011 tarihinde Japonya'nın Fukushima kentinde meydana geldi. Güçlü bir deprem ve onu takiben oluşan yıkıcı bir tsunami, santraldeki çekirdek reaktörlerine ciddi hasar verdi. Uzun süre çevreye sızan radyasyonun zararlı etkisi henüz tam anlamıyla değerlendirilemedi ancak Çernobil'le kıyaslanabilir olduğu düşünülmektedir.

Kaza riski yanında, güvenli işlediği düşünülen nükleer santrallerde bile henüz radyoaktif atıkların uzaklaştırılması problemi tam olarak çözülememiştir. Nükleer atıkları toprak altına, okyanusun dibine ve jeolojik oluşumların derinlerine gömmek gibi çeşitli öneriler ileri sürülmekle birlikte, bunların hiç biri uzun dönemli güvenlik sağlayamamaktadır. Örneğin, eğer radyoaktivite yeraltı suyuna karışırsa, yakınındaki toplulukları tehlikeye sokabilir. Radyoaktif atıklardan kurtulmanın en ideal yolu, güneşe göndermek gibi görünmektedir. Zira birazcık radyasyon daha burada önemli bir fark yaratmayacaktır. Ancak bunu yapmak için yüzde 100 güvenilir bir uzay teknoloji gerekir.

Nükleer reaktörlerin geleceği bu risklerden dolayı belirsizdir. Bir zamanlar yirmi birinci yüzyılın enerji ihtiyacına kesin çözüm olarak gösterilen bu enerji, bugün hem bilimsel topluluk tarafından hem de diğer insanlar tarafından tartışılır ve sorgulanır hale gelmiştir. Öyle görünüyor ki, bu tartışma bir süre daha devam edecektir.



Gömülmeden önce nükleer atık üzerine erimiş cam dökülür.

### Kavramların Değerlendirilmesi

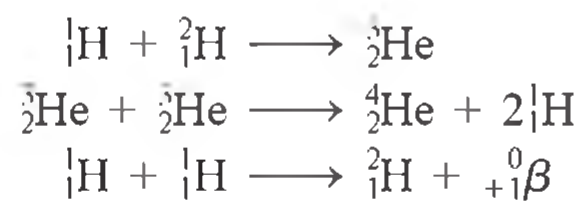
Japonya'nın Fukushima kentindeki gibi ağır hasarlı nükleer reaktörlere neden genellikle bor bileşikleri ilave edilir?

## 19.6 Çekirdek Birleşmesi

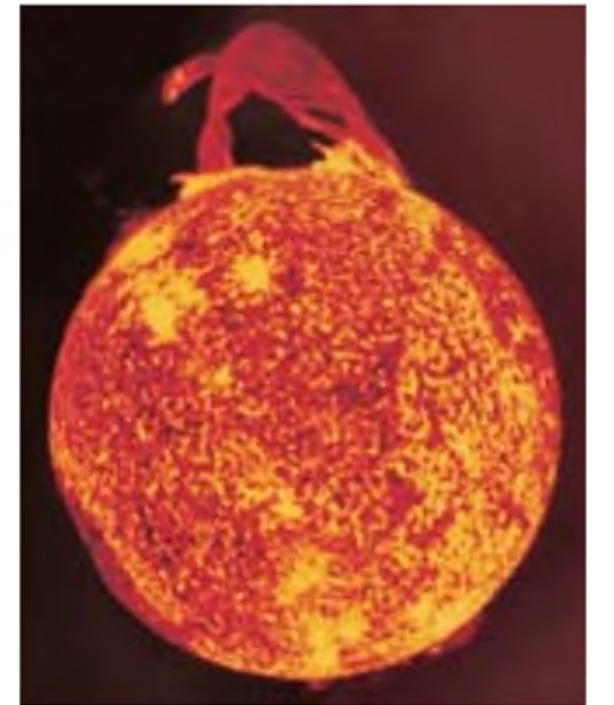
**Çekirdek birleşmesi**, çekirdek bölünmesinin aksine atık depolama problemi de olmayan, *küçük çekirdeklerin daha büyük bir çekirdek oluşturmak üzere birleşmesidir*.

Şekil 19.2'de gösterildiği gibi hafif elementlerde, kütle numarasının artması ile çekirdek kararlılığı artmaktadır. Bu durum gösteriyor ki, eğer iki hafif çekirdek daha büyük ve kararlı bir çekirdek oluşturmak üzere birleşirse veya birbirleriyle kaynaşırsa önemli miktarda enerji açığa çıkacaktır. Bu olay çekirdek birleşmesi ile enerji üretimi için devam eden araştırmaların temel dayanağıdır.

Çekirdek birleşmesi güneşte sürekli olarak meydana gelir. Güneş neredeyse tümüyle hidrojen ve helyumdan oluşmuştur. Yaklaşık sıcaklığın 15 milyon °C'a ulaştığı güneşin iç kısmında, aşağıdaki birleşme tepkimelerinin meydana geldiğine inanılmaktadır.



*Çekirdek birleşme tepkimeleri çok yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği için genellikle **termonükleer tepkimeler** olarak adlandırılırlar.*



Çekirdek birleşmesi, güneşin iç kısmındaki sıcaklığı yaklaşık 15 milyon °C'de tutar.



### Çekirdek Birleşme Reaktörleri

Enerji üretimi için uygun çekirdek birleşme yönteminin seçiminde temel düşünce, sistemi çalıştırabilmek için gerekli olan sıcaklıktır. Gelecek vaat eden bazı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

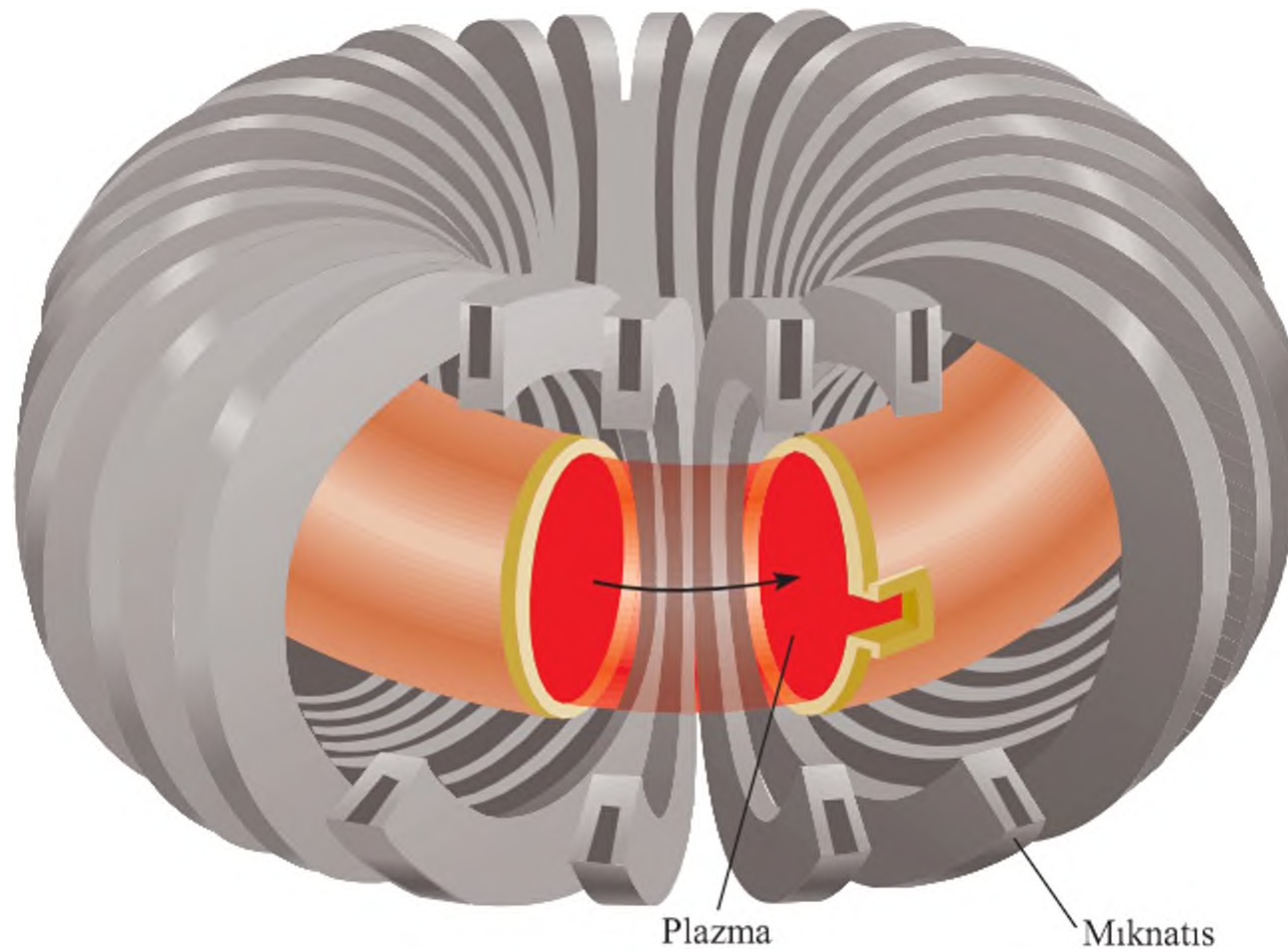
Tepkime	Açığa çıkan enerji
${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{H}$	$4,9 \times 10^{-13} \text{ J}$
${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	$2,8 \times 10^{-12} \text{ J}$
${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow 2{}^4_2\text{He}$	$3,6 \times 10^{-12} \text{ J}$

Bu tür tepkimeler, çekirdekler arasındaki itme kuvvetlerini yenebilmek için çok yüksek sıcaklıklarda, 100 milyonlarla ifade edilebilen derecelerde gerçekleşir. Özellikle birinci tepkime, dünyadaki döteryum kaynağı neredeyse tüketilemez miktarda olduğu için dikkat çekicidir. Yeryüzündeki suyun toplam miktarı yaklaşık olarak  $1,5 \times 10^{21}$  L'dir. Döteryumun doğal bolluğu yüzde  $1,5 \times 10^{-2}$  olduğuna göre, dünyada mevcut döteryumun miktarı kabaca  $4,5 \times 10^{21}$  g yani  $5 \times 10^{15}$  ton'dur. Döteryum hazırlama maliyeti, tepkimeden açığa çıkan enerjinin değeri ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Çekirdek bölünme tepkimesinin aksine çekirdek birleşmesi en azından "kağıt üzerinde" çok ümit verici bir enerji kaynağı gibi görünmektedir. Termal kirlilik bir sorun olmakla birlikte, çekirdek birleşmesi şu avantajlara sahiptir: (1) Yakıtları ucuz ve neredeyse tükenmezdir. (2) İşlem çok az radyoaktif atık üretir. Eğer bir çekirdek birleşme cihazı bozumuş olsa herhangi bir erime tehlikesi olmadan tamamen ve anında devre dışı kalabilecektir.

Eğer çekirdek birleşmesi bu kadar büyük bir enerji kaynağı ise, niçin bir tane bile enerji üreten birleşme reaktörü yoktur? Çünkü böyle bir reaktörü tasarlayacak bilgiye sahip olmamıza karşın, bazı teknik sorunlar henüz çözülememiştir. Buradaki ana problem, birleşmenin meydana gelebilmesi için, çekirdekleri uzun süre ve uygun sıcaklıkta bir arada tutabilecek bir yol bulmaktır. Yaklaşık 100 milyon santigrat derece sıcaklıkta moleküller var olamazlar ve atomların çoğu ya da tamamı elektronlarından ayrınırlar. Maddenin bu hali, **plazma** olarak adlandırılan, *pozitif iyonların ve elektronların karışımından oluşan bir gazdır*. Bu plazmanın muhafaza edilebilmesi müthiş derecede zordur. Hangi kap bu sıcaklıkta var olabilir ki? Plazma çok küçük olmadıkça hiçbir kap! Böyle bir durumda bile katı yüzeye dokunan sıvı hemen soğuyarak tepkimeyi durdurur. Bu problemi çözmek için bir öneri, *manyetik kuşatma* yöntemini kullanmaktır. Plazma yüksek hızda hareket eden yüklü parçacıklardan oluştuğu için, man-

**Şekil 19.14** Tokamak olarak adlandırılan, bir manyetik plazma kuşatma tasarımı.





### Çekirdek Birleşme Reaktörleri

Enerji üretimi için uygun çekirdek birleşme yönteminin seçiminde temel düşünce, sistemi çalıştırabilmek için gerekli olan sıcaklıktır. Gelecek vaat eden bazı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

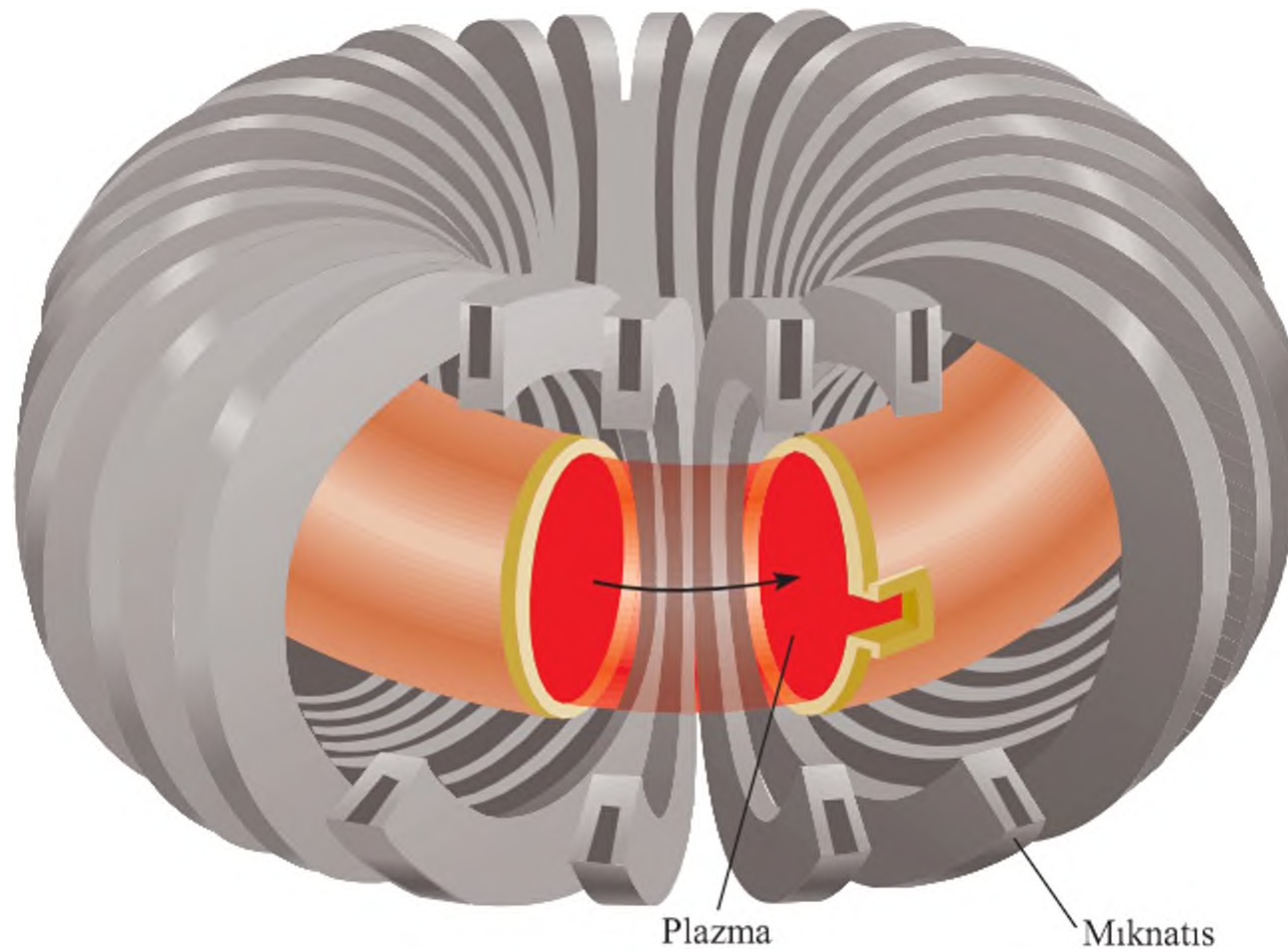
Tepkime	Açığa çıkan enerji
${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{H}$	$4,9 \times 10^{-13} \text{ J}$
${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	$2,8 \times 10^{-12} \text{ J}$
${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow 2{}^4_2\text{He}$	$3,6 \times 10^{-12} \text{ J}$

Bu tür tepkimeler, çekirdekler arasındaki itme kuvvetlerini yenebilmek için çok yüksek sıcaklıklarda, 100 milyonlarla ifade edilebilen derecelerde gerçekleşir. Özellikle birinci tepkime, dünyadaki döteryum kaynağı neredeyse tüketilemez miktarda olduğu için dikkat çekicidir. Yeryüzündeki suyun toplam miktarı yaklaşık olarak  $1,5 \times 10^{21}$  L'dir. Döteryumun doğal bolluğu yüzde  $1,5 \times 10^{-2}$  olduğuna göre, dünyada mevcut döteryumun miktarı kabaca  $4,5 \times 10^{21}$  g yani  $5 \times 10^{15}$  ton'dur. Döteryum hazırlama maliyeti, tepkimeden açığa çıkan enerjinin değeri ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Çekirdek bölünme tepkimesinin aksine çekirdek birleşmesi en azından "kağıt üzerinde" çok ümit verici bir enerji kaynağı gibi görünmektedir. Termal kirlilik bir sorun olmakla birlikte, çekirdek birleşmesi şu avantajlara sahiptir: (1) Yakıtları ucuz ve neredeyse tükenmezdir. (2) İşlem çok az radyoaktif atık üretir. Eğer bir çekirdek birleşme cihazı bozumuş olsa herhangi bir erime tehlikesi olmadan tamamen ve anında devre dışı kalabilecektir.

Eğer çekirdek birleşmesi bu kadar büyük bir enerji kaynağı ise, niçin bir tane bile enerji üreten birleşme reaktörü yoktur? Çünkü böyle bir reaktörü tasarlayacak bilgiye sahip olmamıza karşın, bazı teknik sorunlar henüz çözülememiştir. Buradaki ana problem, birleşmenin meydana gelebilmesi için, çekirdekleri uzun süre ve uygun sıcaklıkta bir arada tutabilecek bir yol bulmaktır. Yaklaşık 100 milyon santigrat derece sıcaklıkta moleküller var olamazlar ve atomların çoğu ya da tamamı elektronlarından ayrınırlar. Maddenin bu hali, **plazma** olarak adlandırılan, *pozitif iyonların ve elektronların karışımından oluşan bir gazdır*. Bu plazmanın muhafaza edilebilmesi müthiş derecede zordur. Hangi kap bu sıcaklıkta var olabilir ki? Plazma çok küçük olmadıkça hiçbir kap! Böyle bir durumda bile katı yüzeye dokunan sıvı hemen soğuyarak tepkimeyi durdurur. Bu problemi çözmek için bir öneri, *manyetik kuşatma* yöntemini kullanmaktır. Plazma yüksek hızda hareket eden yüklü parçacıklardan oluştuğu için, man-

**Şekil 19.14** Tokamak olarak adlandırılan, bir manyetik plazma kuşatma tasarımı.



### Çekirdek Birleşme Reaktörleri

Enerji üretimi için uygun çekirdek birleşme yönteminin seçiminde temel düşünce, sistemi çalıştırabilmek için gerekli olan sıcaklıktır. Gelecek vaat eden bazı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.

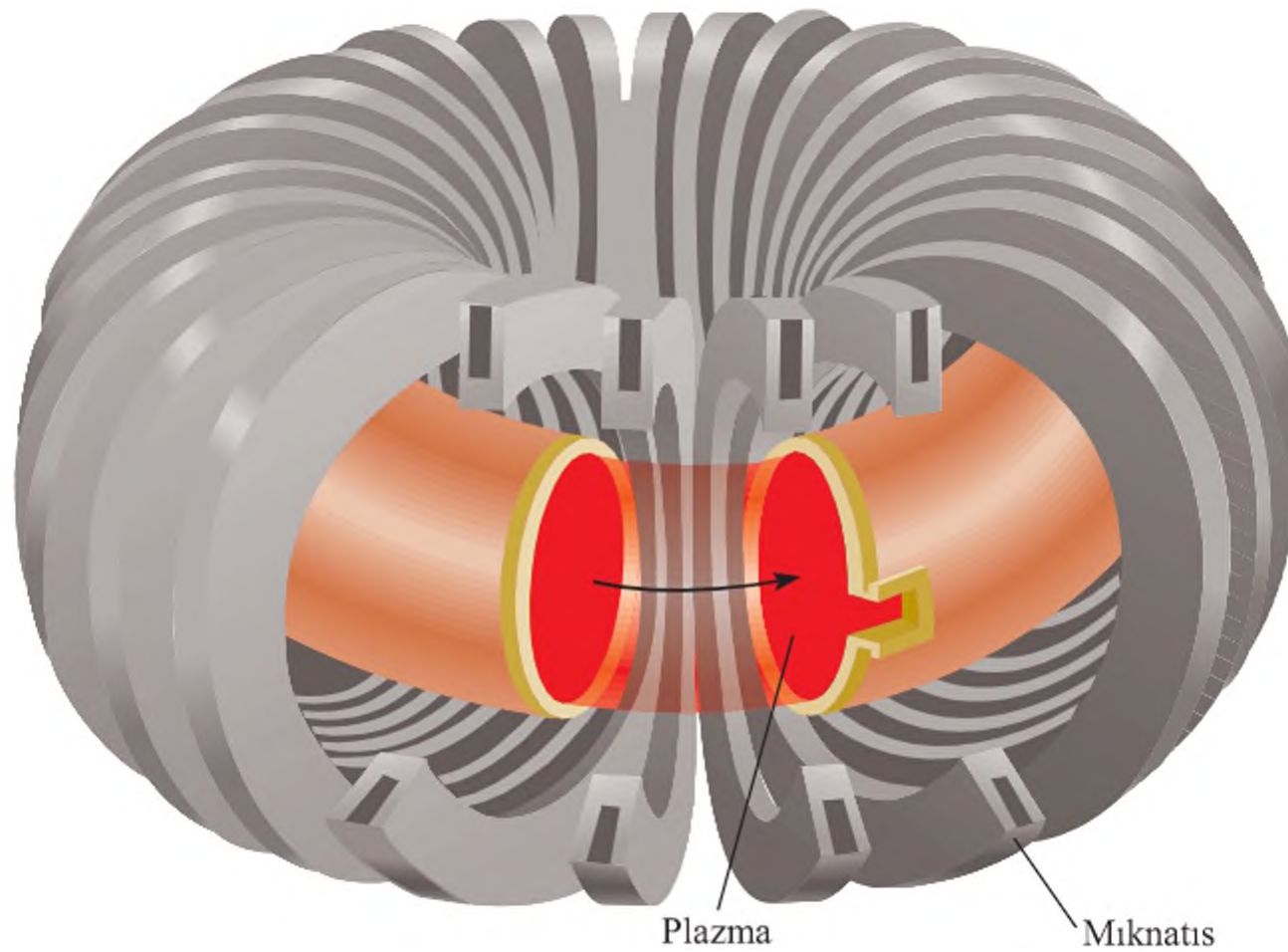
Tepkime	Açığa çıkan enerji
${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{H}$	$4,9 \times 10^{-13} \text{ J}$
${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	$2,8 \times 10^{-12} \text{ J}$
${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow 2{}^4_2\text{He}$	$3,6 \times 10^{-12} \text{ J}$

Bu tür tepkimeler, çekirdekler arasındaki itme kuvvetlerini yenebilmek için çok yüksek sıcaklıklarda, 100 milyonlarla ifade edilebilen derecelerde gerçekleşir. Özellikle birinci tepkime, dünyadaki döteryum kaynağı neredeyse tüketilemez miktarda olduğu için dikkat çekicidir. Yeryüzündeki suyun toplam miktarı yaklaşık olarak  $1,5 \times 10^{21}$  L'dir. Döteryumun doğal bolluğu yüzde  $1,5 \times 10^{-2}$  olduğuna göre, dünyada mevcut döteryumun miktarı kabaca  $4,5 \times 10^{21}$  g yani  $5 \times 10^{15}$  ton'dur. Döteryum hazırlama maliyeti, tepkimeden açığa çıkan enerjinin değeri ile kıyaslandığında oldukça azdır.

Çekirdek bölünme tepkimesinin aksine çekirdek birleşmesi en azından "kağıt üzerinde" çok ümit verici bir enerji kaynağı gibi görünmektedir. Termal kirlilik bir sorun olmakla birlikte, çekirdek birleşmesi şu avantajlara sahiptir: (1) Yakıtları ucuz ve neredeyse tükenmezdir. (2) İşlem çok az radyoaktif atık üretir. Eğer bir çekirdek birleşme cihazı bozumuş olsa herhangi bir erime tehlikesi olmadan tamamen ve anında devre dışı kalabilecektir.

Eğer çekirdek birleşmesi bu kadar büyük bir enerji kaynağı ise, niçin bir tane bile enerji üreten birleşme reaktörü yoktur? Çünkü böyle bir reaktörü tasarlayacak bilgiye sahip olmamıza karşın, bazı teknik sorunlar henüz çözülememiştir. Buradaki ana problem, birleşmenin meydana gelebilmesi için, çekirdekleri uzun süre ve uygun sıcaklıkta bir arada tutabilecek bir yol bulmaktır. Yaklaşık 100 milyon santigrat derece sıcaklıkta moleküller var olamazlar ve atomların çoğu ya da tamamı elektronlarından ayrınırlar. Maddenin bu hali, **plazma** olarak adlandırılan, *pozitif iyonların ve elektronların karışımından oluşan bir gazdır*. Bu plazmanın muhafaza edilebilmesi müthiş derecede zordur. Hangi kap bu sıcaklıkta var olabilir ki? Plazma çok küçük olmadıkça hiçbir kap! Böyle bir durumda bile katı yüzeye dokunan sıvı hemen soğuyarak tepkimeyi durdurur. Bu problemi çözmek için bir öneri, *manyetik kuşatma* yöntemini kullanmaktır. Plazma yüksek hızda hareket eden yüklü parçacıklardan oluştuğu için, man-

**Şekil 19.14** Tokamak olarak adlandırılan, bir manyetik plazma kuşatma tasarımı.







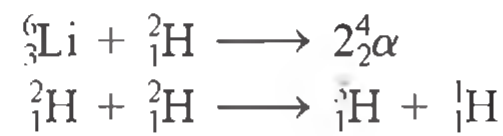
**Şekil 19.15** Bu küçük ölçekli çekirdek birleşme tepkimesi, dünyanın en güçlü lazerlerinden Nova kullanılarak, Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarında gerçekleştirildi.

yetik alan onun üzerinde bir güç uygulayacaktır. Şekil 19.14’de görüldüğü gibi plazma karmaşık bir manyetik alan tarafından kuşatılmış halka şeklindeki bir tünelde hareket eder. Böylece plazma asla kabın çeperleriyle temas edemez.

Diğer bir tımit verici tasarım, çekirdek birleşme tepkimesini başlatmak için yüksek güçte lazer kullanmaktır. Yapılan denemelerde, bir kısım lazer demeti enerjiyi küçük bir yakıt peletine aktararak onu ısıtır ve içeriye patlamasına neden olur. Yani, tüm yönlerden içeriye doğru çökerterek küçük bir hacme sıkıştırır (Şekil 19.15). Bunun sonucu olarak çekirdek birleşmesi olur. Manyetik kuşatma yöntemindeki gibi lazer ile çekirdek birleşmeleri için de, büyük ölçekte uygulamaya geçmeden önce, hala üstesinden gelinmesi gereken bir dizi teknik zorluklar bulunmaktadır.

## Hidrojen Bombası

Çekirdek birleşme reaktörlerinin tasarlanmasında var olan teknik problemler, bir termonükleer bomba olarak da adlandırılan hidrojen bombasının üretimini etkilememiştir. Hidrojen bombası örneğinde amaç, tamamıyla güç üretmektir, kontrol etmek değildir. Hidrojen bombaları hidrojen ya da döteryum gazlarını değil, bunları sıkıca paketeleyebilen lityum döterit (LiD) içerirler. Hidrojen bombasının patlaması, önce çekirdek bölünmesi ardından birleşmesi tepkimelerinin meydana geldiği süreçlerle, iki aşamada gerçekleşir. Çekirdek birleşmesi için gerekli sıcaklığa bir atom bombası ile ulaşılır. Atom bombası patladıktan hemen sonra, aşağıdaki çekirdek birleşme tepkimeleri büyük miktarda enerji açığa çıkarır (Şekil 19.16).



Bir çekirdek birleşmesi bombasında kritik kütle yoktur. Patlamanın şiddeti mevcut tepkenlerin miktarı ile sınırlıdır. Radyoaktif izotop olarak sadece zayıf  $\beta$ -parçacıkları ( $t = 12,5$  yıl) yayan trityumu ve çekirdek parçalanmasının başlangıç ürünlerini oluşturdıklarından, termonükleer bombalar atom bombalarından daha “temiz” bombalar olarak tanımlanırlar. Ancak, bu bombanın yapısında yapıya kobalt gibi çekirdek bölünmesi özelliği göstermeyen bazı maddeler eklendiğinde, çevre üzerindeki zararlı etkileri ağır hale gelebilir. Kobalt-59 nötronlarla bombardıman edildiğinde, yarılanma süresi 5,2 yıl olan ve çok güçlü  $\gamma$ -ışınları yayan kobalt-60’a dönüştürülür. Termonükleer bir patlamadan arta kalan radyoaktif serpintide veya artıklarında radyoaktif kobalt izotoplarının bulunması, patlamada hayatta kalanlar için öldürücü bir darbe olabilecektir.



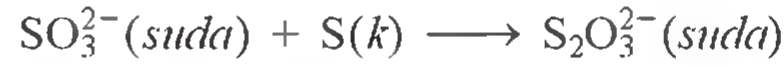
**Şekil 19.16** Bir termonükleer bombanın patlaması.

## 19.7 İzotopların Kullanımı

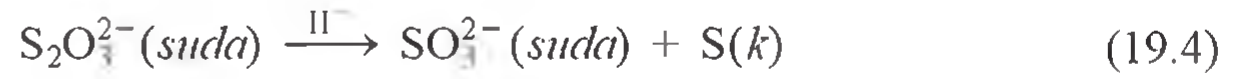
Radyoaktif ve kararlı izotoplar fen ve tıpta pek çok uygulama alanı bulurlar. Daha önceki bölümlerde tepkime mekanizmaları çalışmalarında (Kesim 13.5) ve tarihi eserlerin yaş tayininde (Kesim 19.3 sayfa.588) izotopların kullanımından bahsetmiştik. Bu kesimde ise, birkaç örnek üzerinde daha duracağız.

### Yapı Tayini

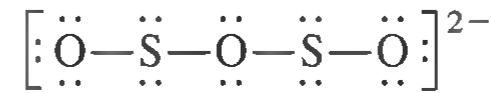
Tiyosülfat iyonunun formülü  $S_2O_3^{2-}$  dir. Kimyacılar uzun yıllar, bu iyondaki iki kükürt atomunun eşdeğer konumunda olup olmadığını belirleyemediler. Tiyosülfat iyonu, elementel kükürt ve sülfat iyonunun tepkimesiyle oluşturulmaktadır:



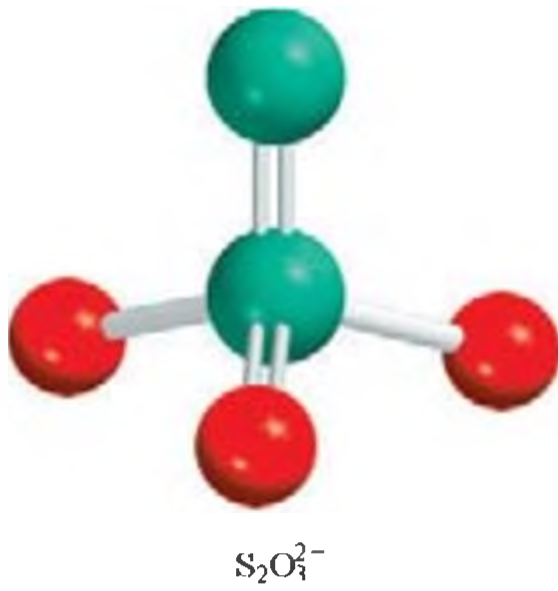
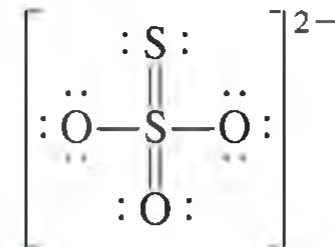
Tiyosülfat iyonu seyreltik asit ile etkileştirildiği zaman tepkime ters yönde gerçekleşir. Sülfat iyonu yeniden oluşur ve elementel kükürt çöker.



Arka arkaya olan bu tepkimeler eğer radyoaktif kükürt-35 izotopuyla zenginleştirilmiş kükürt elementi ile başlatılırsa, bu izotop S atomu için bir “etiket” görevi görür. Buna göre, bütün etiketli atomlar Eşitlik 19.4’deki kükürt çökeleğinde bulunur ve hiçbir etiketli S atomu son oluşan sülfat iyonlarında bulunmaz. Öyleyse açıkça görüldüğü gibi  $S_2O_3^{2-}$ ’deki iki kükürt atomu yapısal olarak eşdeğer değildir. Eğer eşit olsaydı, yapı aşağıdaki gibi olurdu:

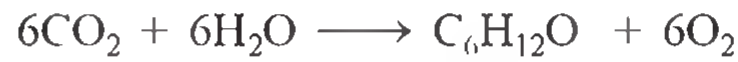


Böyle bir durumda, radyoaktif izotop hem elementel kükürt çökeleğinde hem de sülfat iyonunda bulunacaktı. Spektroskopik çalışmalara dayanarak tiyosülfat iyonunun yapısının aşağıdaki gibi olduğunu bilmekteyiz:



### Fotosentezin İncelenmesi

Fotosentezin izotoplarla incelenebilmesi, izotop uygulamaları için diğer bir zenginliktir. Genel olarak fotosentez tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.

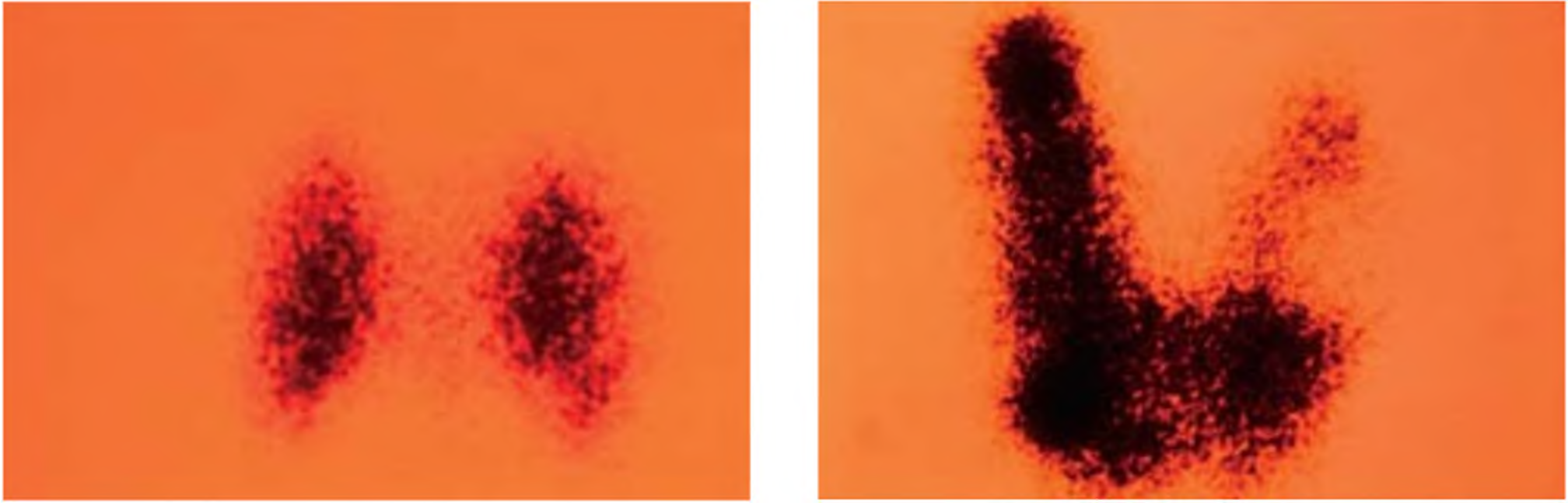


$O_2$  kaynağını belirlemek için  $^{18}O$  izotopunun kullanıldığını Bölüm 13.5’te öğrenmiştik. Radyoaktif  $^{14}C$  izotopu yardımıyla da fotosentezdeki karbon çevrimi takip edilebilir.  $^{14}CO_2$  ile başlayarak, fotosentez sırasında meydana gelen ara ürünleri incelemek ve karbon içeren her bir bileşiğin radyoaktivite miktarını ölçmek mümkündür. Bu şekilde karbondioksit oluşumuna kadar  $CO_2$ ’in izlediği yol takip edilerek çeşitli ara ürünler belirlenebilir. *İzotoplar (özellikle radyoaktif izotoplar) bir kimyasal veya biyolojik süreci takip etmek amacıyla kullanılabilirler. Bu amaçla kullanılan izotoplara izleyici izotoplar denir.*

### İzotopların Tıpta Kullanımı

İzleyici izotoplar aynı zamanda tıpta tanı için de kullanılırlar. Bir tuz çözeltisi halinde kan dolaşımına enjekte edilen, yarılanma süresi 14,8 saat olan bir  $\beta$  yayıcısı sodyum-24, kanın

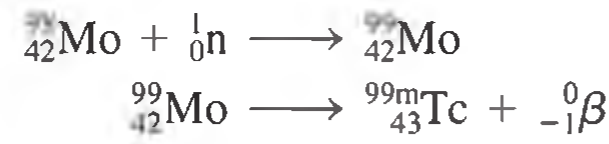




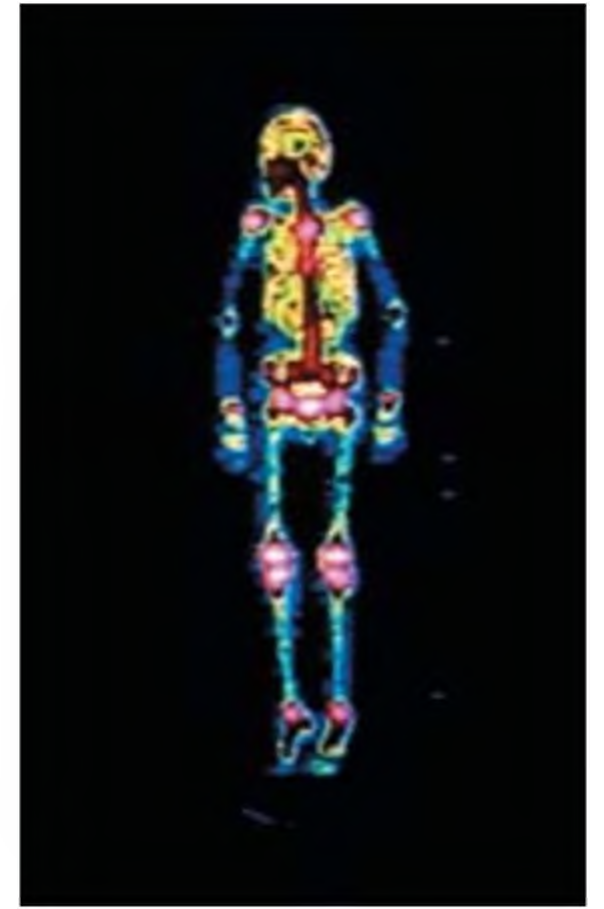
**Şekil 19.17** Hastaya  $\text{Na}^{131}\text{I}$  verildikten sonra, hastanın tiroid bezindeki radyoaktif iyotun alınımı bir tarayıcı yardımıyla izlenir. Fotoğraflar normal bir tiroidi (soldaki resim) ve büyümüş bir tiroidi (sağdaki resim) göstermektedir.

akışını izlemek ve dolaşımdaki olası daralma ya da tıkanıklıkları belirlemek için kullanılabilir. Yarılma süresi 8 gün olan ve bir  $\beta$  yayıcısı olan İyot-131, tiroit aktivitesini belirlemek için kullanılmaktadır. Tiroit bozukluğu olan hastaya, belirli miktarda  $\text{Na}^{131}\text{I}$  içeren çözelti verilerek tanı konulmaktadır. Bu işlemde, tiroit bezi üzerindeki iyodun radyoaktifliği ölçülerek iyot emiliminin normal hızda olup olmadığı ölçülmektedir. Elbette insan vücudunda kullanılan radyoizotopun miktarı daima çok az olmalıdır. Aksi takdirde hasta yüksek enerjili ışımadan kalıcı zarar görebilir. İyodun diğer bir radyoaktif izotopu iyot-125 (bir  $\gamma$  ışın yayıcısı) tiroit bezinin görüntülenmesinde kullanılır (Şekil 19.7). Çizelge 19.6 bazı radyoaktif izotopların tıptaki kullanımını göstermektedir.

Yapay olarak hazırlanan ilk element olan tekniyum, nükleer tıpta kullanılan elementlerin en faydalılarından biridir. Tekniyum bir geçiş metali olmasına karşın, bütün izotopları radyoaktiftir. Laboratuarda çekirdek tepkimeleri ile hazırlanır:



Burada  $m$  üst simgesi, tekniyum-99 izotopunun uyarılmış çekirdek halinde üretildiğini göstermektedir.  $\gamma$  ışını yayarak temel haldeki tekniyum-99'a dönen bu izotopun yarılma süresi yaklaşık 6 saattir. Bunun için tekniyum değerli bir tanı aracı-

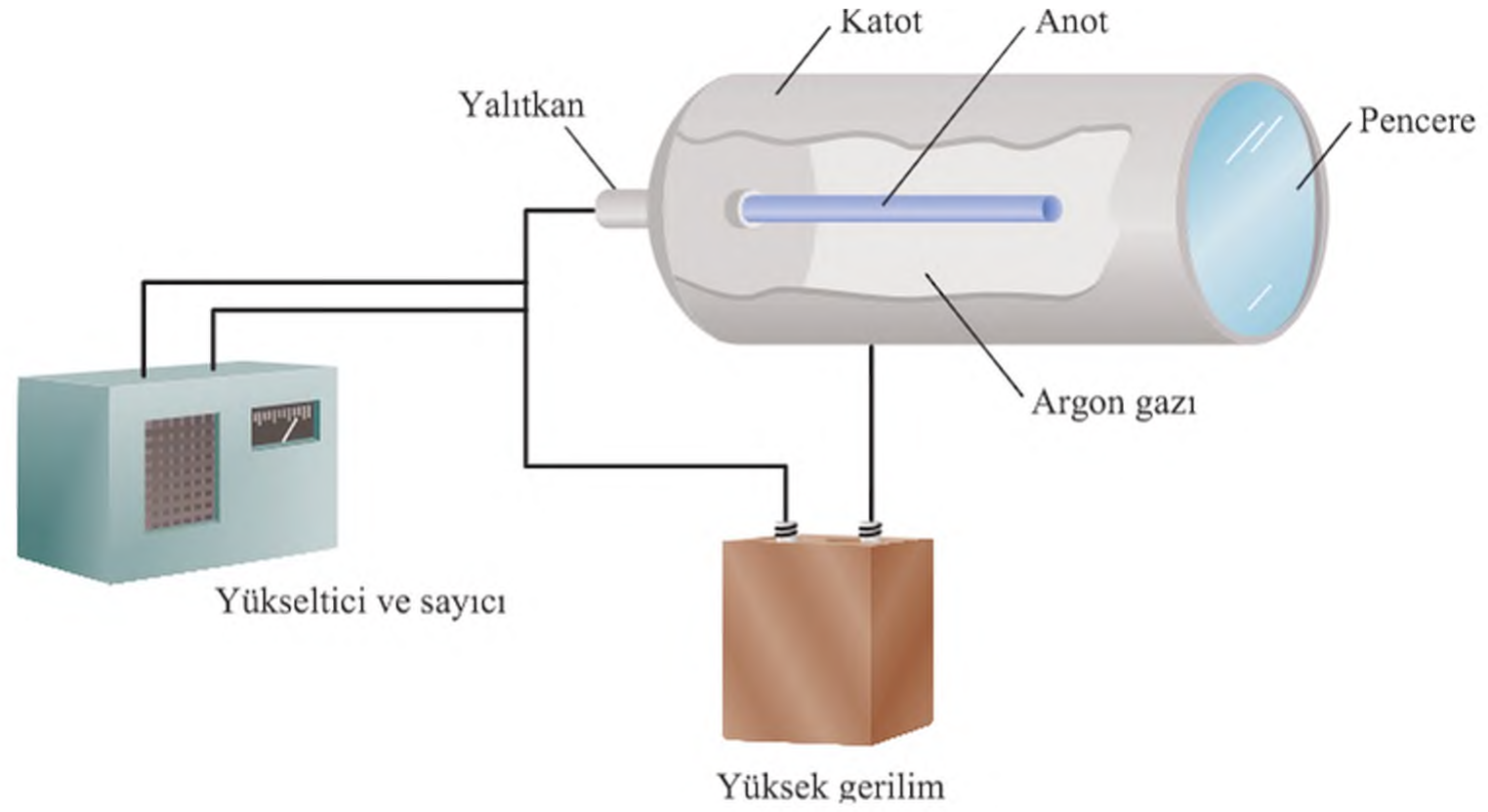


${}_{43}^{99\text{m}}\text{Tc}$  kullanılarak elde edilen insan iskeletinin görünüşü.

**Çizelge 19.6** Tıpta Kullanılan Bazı Radyoaktif İzotoplar

İzotop	Yarı-Ömür	Kullanım Alanı
${}^{18}\text{F}$	1,8 saat	Beyin görüntüleme kemik tarama.
${}^{24}\text{Na}$	15 saat	Kan dolaşımının izlenmesi.
${}^{32}\text{P}$	14,3 gün	Göz, beyin ve deri tümörlerinin yerlerinin belirlenmesi.
${}^{43}\text{K}$	22,4 saat	Miyokardiyal tarama.
${}^{47}\text{Ca}$	4,5 gün	Kalsiyum metabolizmasının çalışılması.
${}^{51}\text{Cr}$	27,8 gün	Alyuvar hacminin belirlenmesi, dalak görüntüleme, plasenta yerini belirleme.
${}^{60}\text{Co}$	5,3 yıl	Tıbbi malzemelerin sterilizasyonu ve kanser tedavisi.
${}^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 saat	Çeşitli organların görüntülenmesi; kemikler, plasenta yeri.
${}^{125}\text{I}$	60 gün	Pankreas fonksiyonu çalışması, tiroid görüntülenmesi, karaciğer fonksiyonu.
${}^{131}\text{I}$	8 gün	Beyin görüntüleme, karaciğer fonksiyonu, tiroid aktivitesi.

**Şekil 19.18** Bir Geiger sayacının şematik gösterimi. Cihazın penceresinden giren ışın ( $\alpha$  veya  $\beta$  parçacıkları veya  $\gamma$  ışınları) elektrotlar arasında küçük bir akım elde etmek için argon gazını iyonlaştırır. Bu akım yükseltilerek tık sesi çıkaran bir sayacı çalıştırmak ya da yanıp sönen bir ışık elde etmek için kullanılır.



dır. Hasta,  $^{99m}\text{Tc}$  içeren solüsyonu ya içer ya da solüsyon hastaya enjekte edilir.  $^{99m}\text{Tc}$ 'dan yayılan  $\gamma$  ışınlarının belirlenmesiyle doktorlar kalp, akciğer, karaciğer gibi organların görüntüsünü elde edebilirler.

İzleyici olarak radyoaktif izotopların kullanılmasının esas üstünlüğü, bunların belirlenmesinin oldukça kolay olmasıdır. Çok az miktarlarda olsa bile, bu izotopların varlığı fotoğraf teknikleriyle ya da radyoaktif sayaçlar olarak bilinen cihazlarla belirlenebilir. Şekil 19.18'de şematik olarak gösterilen Geiger sayacı cihazı, tıbbi laboratuvarlarda ve bilimsel çalışmalarda ışımayı belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

## 19.8 Işımanın Biyolojik Etkileri

Bu kesimde kısaca biyolojik sistemler üzerine ışımanın etkilerini inceleyeceğiz. Ancak, önce ışımanın nicel olarak ölçümünü tanımlamalıyız. Radyoaktivliğin temel birimi *curie* (Ci)'dir. Bir Ci tam olarak  $3,70 \times 10^{10}$  çekirdek parçalanması/s'dir. Bu bozunma hızı bir gram radyumunkine eşdeğerdir. Bu *milicurie* (mCi) bir curie'nin binde biridir. Buna göre 10 mCi'lik bir karbon-14 örneği

$$(10 \times 10^{-3})(3,70 \times 10^{10}) = 3,70 \times 10^8 \text{ parçalanma/s'dir.}$$

Işıma şiddeti, ışının türü ve enerjisi yanında bozunmanın sayısına da bağlıdır. Genel olarak ışımanın soğurulan dozu, *rad* birimi ile ifade edilir. Bir *rad*, ışınlanan madde-nin kilogramı başına  $1 \times 10^{-2}$  J enerji soğurulması ile sonuçlanan ışının miktarıdır. Işımanın biyolojik etkisi, vücudun ışınlanan bölümlerine ve ışının türüne bağlıdır. Bundan dolayı, rad genellikle RBE(Relativ Biyolojik Etkinlik) olarak adlandırılan bağıl biyolojik etkinlik faktörü ile çarpılır. RBE, gama ve beta ışıması için yaklaşık 1, alfa ışıması için 10 civarındadır. Dozun hızına, toplam doza ve etkilenen dokunun türüne bağlı olarak biyolojik hasarı ölçmek için, *rem* (Roentgen Equivalent for Man) olarak adlandırılan bir başka terim oluşturulmuştur:

$$\text{rem sayısı} = (\text{rad sayısı}) (\text{RBE}) \quad (19.5)$$

Üç tür çekirdek ışıınından deliciliği en az olan çoğunlukla alfa parçacıklarıdır. Beta parçacıkları alfa parçacıklarından daha fazla, fakat gama ışınlarından daha az etkilidir. Gama ışınları çok kısa dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahiptir. Ayrıca gama ışınları yüklü olmadığı için, alfa ve beta parçacıkları kadar kolay durdurulamazlar. Ancak eğer alfa ve beta yayıcılar yutularak sindirim sistemine geçerse, organlar sürekli olarak kapalı bir alanda ışımaya maruz kalacağından zararlı etkileri çok ağır olur. Örneğin, bir beta



**Çizelge 19.7** İnsanın Maruz Kaldığı Yıllık Ortalama Işıma Dozu

Kaynak	Doz (mrem/yıl)*
Kozmik ışınlar	20–50
Yer ve çevre	25
İnsan vücudu <sup>1</sup>	26
Tıp ve dişçilikteki X ışınları	50–75
Hava yolculuğu	5
Silah denemeleriyle oluşan radyoaktif serpinti	5
Nükleer atık	2
<b>Toplam</b>	<b>133–188</b>

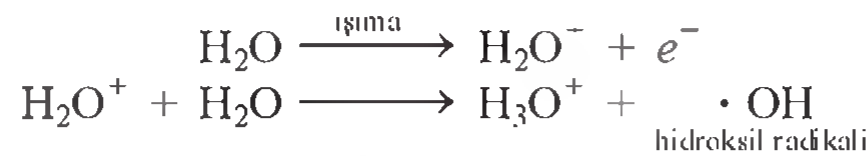
\*1 mrem = 1 milirem =  $1 \times 10^{-3}$  rem.

<sup>1</sup>Vücuttaki yiyeceklerden ve havadan gelen radyoaktivite.

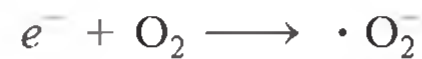
yayıcısı olan stronsiyum-90 kemiklerdeki kalsiyumun yerine geçebilir ve çok büyük hasara yol açar.

Çizelge 19.7’de bir insanın yıllık olarak aldığı ortalama ışın miktarları gösterilmiştir. Kısa bir süre için 50 ile 200 rem’lik dozda ışımaya maruz kalmanın bile alyuvarların sayısında bir azalmaya neden olacağına ve başka komplikasyonlara yol açacağına dikkat çekilmelidir. Eğer bu miktar 500 rem’lik veya daha fazla bir doz olursa, birkaç hafta içinde ölümle sonuçlanabilir. Yürürlükteki güvenlik standartları, nükleer çalışma yapanlar için yıllık 5 rem’den daha fazlasına izin vermemektedir. Ayrıca, toplum sağlığı için insan kaynaklı ışımaya maruz kalma sınırını yıllık maksimum 0,5 rem olarak belirtmektedir.

Işımanın verdiği zararın kimyasal sonucu, iyonlaştırıcı ışıma ile ortaya çıkar. Parçacık veya gama ışınları olarak gelen ışıma, atomlardan ya da moleküllerden elektronları kopartabilir, radikal ya da iyonların oluşumuna yol açar. Serbest radikaller olarak da adlandırılan *radikaller*, bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, genellikle kısa ömürlü, oldukça reaktif moleküller parçacıklarıdır. Örneğin su gama ışınları ile ışımlandığı zaman aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:



Elektron (hidratlaşmış şekildeki) bu tepkimelerin ardından, hidrojen atomu oluşturmak için su veya hidrojen iyonu ile; bir radikal olan süperoksit iyonunu ( $\text{O}_2^-$ ) oluşturmak için oksijenle tepkimeye girebilir.



Süper oksit iyonları ve diğer radikaller, dokulardaki enzim ve DNA molekülleri gibi birçok organik bileşiğe ve hücre zarlarına karşı saldırıya geçerler. Organik bileşikler yüksek enerjili ışınlarla doğrudan iyonlaşabilir ve bozunabilirler.

Yüksek enerjili ışınlar maruz kalmanın insanlarda ve diğer canlılarda kansere sebep olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Kanser, kontrol edilemeyen hücre büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, kanserli hücrelerin uygun bir ışın ile muamele edilerek yok edilebildiği de bilinmektedir. Işın tedavisinde uygulanması gereken kadar doz verilmelidir. Bu uygulamadan beklenen, hastanın maruz bırakıldığı ışının sağlıklı hücreleri çok fazla öldürmeden ve başka bir kanser oluşumuna yol açmadan, kanserli hücreleri yok etmek için yeterli olmasıdır.

Işımanın canlılara verdiği zararlar genel olarak *somatik* ve *genetik* olarak sınıflandırılır. Yaşam süresi boyunca ortaya çıkan rahatsızlıklar somatik rahatsızlıklardır. Kanser, güneş yanığı, pişik, katarakt somatik rahatsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Genetik rahatsızlıklar, kalıtsal değişiklikler veya gen mutasyonu anlamına gelmektedir. Örneğin, ışıınınla kromozomları hasara uğratılmış veya değiştirilmiş bir kişi özürlü bir çocuğa sahip olabilir.

Kromozomlar, hücre yapısında genetik materyali (DNA) içeren kısımlardır.

**Çizelge 19.7** İnsanın Maruz Kaldığı Yıllık Ortalama Işıma Dozu

Kaynak	Doz (mrem/yıl)*
Kozmik ışınlar	20–50
Yer ve çevre	25
İnsan vücudu <sup>1</sup>	26
Tıp ve dişçilikteki X ışınları	50–75
Hava yolculuğu	5
Silah denemeleriyle oluşan radyoaktif serpinti	5
Nükleer atık	2
<b>Toplam</b>	<b>133–188</b>

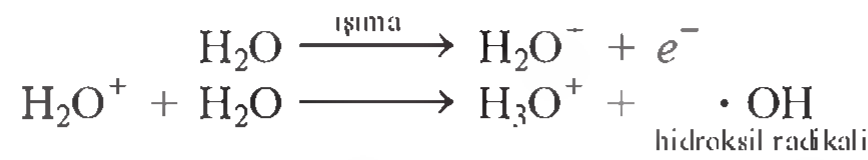
\*1 mrem = 1 milirem =  $1 \times 10^{-3}$  rem.

<sup>1</sup>Vücuttaki yiyeceklerden ve havadan gelen radyoaktivite.

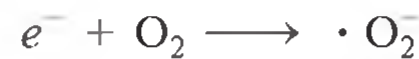
yayıcısı olan stronsiyum-90 kemiklerdeki kalsiyumun yerine geçebilir ve çok büyük hasara yol açar.

Çizelge 19.7’de bir insanın yıllık olarak aldığı ortalama ışın miktarları gösterilmiştir. Kısa bir süre için 50 ile 200 rem’lik dozda ışımaya maruz kalmanın bile alyuvarların sayısında bir azalmaya neden olacağına ve başka komplikasyonlara yol açacağına dikkat çekilmelidir. Eğer bu miktar 500 rem’lik veya daha fazla bir doz olursa, birkaç hafta içinde ölümle sonuçlanabilir. Yürürlükteki güvenlik standartları, nükleer çalışma yapanlar için yıllık 5 rem’den daha fazlasına izin vermemektedir. Ayrıca, toplum sağlığı için insan kaynaklı ışımaya maruz kalma sınırını yıllık maksimum 0,5 rem olarak belirtmektedir.

Işımanın verdiği zararın kimyasal sonucu, iyonlaştırıcı ışıma ile ortaya çıkar. Parçacık veya gama ışınları olarak gelen ışıma, atomlardan ya da moleküllerden elektronları kopartabilir, radikal ya da iyonların oluşumuna yol açar. Serbest radikaller olarak da adlandırılan *radikaller*, bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, genellikle kısa ömürlü, oldukça reaktif moleküller parçacıklarıdır. Örneğin su gama ışınları ile ışımlandığı zaman aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:



Elektron (hidratlaşmış şekildeki) bu tepkimelerin ardından, hidrojen atomu oluşturmak için su veya hidrojen iyonu ile; bir radikal olan süperoksit iyonunu ( $\text{O}_2^-$ ) oluşturmak için oksijenle tepkimeye girebilir.



Süper oksit iyonları ve diğer radikaller, dokulardaki enzim ve DNA molekülleri gibi birçok organik bileşiğe ve hücre zarlarına karşı saldırıya geçerler. Organik bileşikler yüksek enerjili ışınlarla doğrudan iyonlaşabilir ve bozunabilirler.

Yüksek enerjili ışınlar maruz kalmanın insanlarda ve diğer canlılarda kansere sebep olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Kanser, kontrol edilemeyen hücre büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, kanserli hücrelerin uygun bir ışın ile muamele edilerek yok edilebildiği de bilinmektedir. Işın tedavisinde uygulanması gereken kadar doz verilmelidir. Bu uygulamadan beklenen, hastanın maruz bırakıldığı ışının sağlıklı hücreleri çok fazla öldürmeden ve başka bir kanser oluşumuna yol açmadan, kanserli hücreleri yok etmek için yeterli olmasıdır.

Işımanın canlılara verdiği zararlar genel olarak *somatik* ve *genetik* olarak sınıflandırılır. Yaşam süresi boyunca ortaya çıkan rahatsızlıklar somatik rahatsızlıklardır. Kanser, güneş yanığı, pişik, katarakt somatik rahatsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Genetik rahatsızlıklar, kalıtsal değişiklikler veya gen mutasyonu anlamına gelmektedir. Örneğin, ışıınınla kromozomları hasara uğratılmış veya değiştirilmiş bir kişi özürlü bir çocuğa sahip olabilir.

Kromozomlar, hücre yapısında genetik materyali (DNA) içeren kısımlardır.



**Çizelge 19.7** İnsanın Maruz Kaldığı Yıllık Ortalama Işıma Dozu

Kaynak	Doz (mrem/yıl)*
Kozmik ışınlar	20–50
Yer ve çevre	25
İnsan vücudu <sup>1</sup>	26
Tıp ve dişçilikteki X ışınları	50–75
Hava yolculuğu	5
Silah denemeleriyle oluşan radyoaktif serpinti	5
Nükleer atık	2
<b>Toplam</b>	<b>133–188</b>

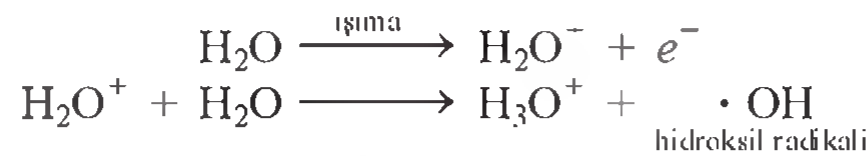
\*1 mrem = 1 milirem =  $1 \times 10^{-3}$  rem.

<sup>1</sup>Vücuttaki yiyeceklerden ve havadan gelen radyoaktivite.

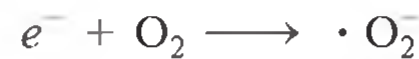
yayıcısı olan stronsiyum-90 kemiklerdeki kalsiyumun yerine geçebilir ve çok büyük hasara yol açar.

Çizelge 19.7’de bir insanın yıllık olarak aldığı ortalama ışın miktarları gösterilmiştir. Kısa bir süre için 50 ile 200 rem’lik dozda ışımaya maruz kalmanın bile alyuvarların sayısında bir azalmaya neden olacağına ve başka komplikasyonlara yol açacağına dikkat çekilmelidir. Eğer bu miktar 500 rem’lik veya daha fazla bir doz olursa, birkaç hafta içinde ölümle sonuçlanabilir. Yürürlükteki güvenlik standartları, nükleer çalışma yapanlar için yıllık 5 rem’den daha fazlasına izin vermemektedir. Ayrıca, toplum sağlığı için insan kaynaklı ışımaya maruz kalma sınırını yıllık maksimum 0,5 rem olarak belirtmektedir.

Işımanın verdiği zararın kimyasal sonucu, iyonlaştırıcı ışıma ile ortaya çıkar. Parçacık veya gama ışınları olarak gelen ışıma, atomlardan ya da moleküllerden elektronları kopartabilir, radikal ya da iyonların oluşumuna yol açar. Serbest radikaller olarak da adlandırılan *radikaller*, bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, genellikle kısa ömürlü, oldukça reaktif moleküller parçacıklarıdır. Örneğin su gama ışınları ile ışımlandığı zaman aşağıdaki tepkimeler meydana gelir:



Elektron (hidratlaşmış şekildeki) bu tepkimelerin ardından, hidrojen atomu oluşturmak için su veya hidrojen iyonu ile; bir radikal olan süperoksit iyonunu ( $\text{O}_2^-$ ) oluşturmak için oksijenle tepkimeye girebilir.



Süper oksit iyonları ve diğer radikaller, dokulardaki enzim ve DNA molekülleri gibi birçok organik bileşiğe ve hücre zarlarına karşı saldırıya geçerler. Organik bileşikler yüksek enerjili ışınlarla doğrudan iyonlaşabilir ve bozunabilirler.

Yüksek enerjili ışınlar maruz kalmanın insanlarda ve diğer canlılarda kansere sebep olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Kanser, kontrol edilemeyen hücre büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, kanserli hücrelerin uygun bir ışın ile muamele edilerek yok edilebildiği de bilinmektedir. Işın tedavisinde uygulanması gereken kadar doz verilmelidir. Bu uygulamadan beklenen, hastanın maruz bırakıldığı ışının sağlıklı hücreleri çok fazla öldürmeden ve başka bir kanser oluşumuna yol açmadan, kanserli hücreleri yok etmek için yeterli olmasıdır.

Işımanın canlılara verdiği zararlar genel olarak *somatik* ve *genetik* olarak sınıflandırılır. Yaşam süresi boyunca ortaya çıkan rahatsızlıklar somatik rahatsızlıklardır. Kanser, güneş yanığı, pişik, katarakt somatik rahatsızlıklara örnek olarak gösterilebilir. Genetik rahatsızlıklar, kalıtsal değişiklikler veya gen mutasyonu anlamına gelmektedir. Örneğin, ışıınınla kromozomları hasara uğratılmış veya değiştirilmiş bir kişi özürlü bir çocuğa sahip olabilir.

Kromozomlar, hücre yapısında genetik materyali (DNA) içeren kısımlardır.



## Besinlerin Işınlanması

Eğer işlenmiş gıda yediyseniz muhtemelen radyoaktif ışınlarla maruz kalmış yiyecekler yemişsinizdir. Birleşik Devletlerde bitki ve baharatların % 10 kadar kısmı, küflenmeyi önlemek için 1 doz X ışını ile bombardıman edilmektedir. Bu ışın 60 milyon göğüs kafesi röntgenindeki kadar X ışınma eşittir. Bir ülkede gıda ışınlanması öyle ya da böyle elli yıldan daha fazla bir zamandır kullanıldığında, ülkenin geleceği bazı belirsizliklerle karşı karşıya olabilecektir.

1953 yılında ABD ordusu, askeri birlikleri soğutucu olmaksızın taze yiyeceğe sahip olsunlar diye bir yiyecek ışınlama deneyel programı başlattı. Bu işlem oldukça basit olup, zararlı bakterileri ve böcekleri öldürmek için besin maddeleri yüksek seviyede radyasyona maruz bırakılmaktadır. Daha sonra bu gıda ürünleri hava geçirmez kaplar içerisinde paketlenmekte ve bozunmaksızın aylarca saklanabilmektedir. Gıda ürünlerini ışınlamak için X ışınları ve elektron ışın demetleri de kullanılabilmesine rağmen, pek çok yiyeceğin korunması için radyasyon kaynağı olarak yayıcı olan kobalt-60 ve sezyum-137 kullanılmaktadır.

Gıda ışınlanmanın faydaları o kadar barizdir ki, örneğin soğutma ihtiyacı olmadan ve enerji gereksinimini azaltarak yoksul ülkeler için hayati önem taşıyan çeşitli yiyeceklerin raf ömrü uzatılabilmektedir. Ancak bu uygulamaya bazı nedenlerle karşı çıkan önemli bir kesim de vardır. Bu nedenlerden birincisi, ışınlanmış yiyeceğin kendisinin radyoaktif olabileceği korkusudur. Ancak böyle bir kanıt henüz bulunamamıştır. Daha ciddi bir sorun ise,

### Besin Işınlama Dozları ve Etkileri\*

Doz	Etkisi
Düşük Doz (100 kilorad'a kadar)	Patates, soğan ve sarımsağın çimlemmesini önler Domuzdaki paraziti etkisizleştirir. Hasattan sonra sebze, meyve ve tahıllarda oluşan böcekleri öldürür ya da üremesini engeller.
Orta Doz (100'den 1000 kilorad'a kadar)	Mikroorganizmaları öldürerek et, tavuk ve balıktaki bozunmaları geciktirir. Et, balık ve tavuktaki bağırsak bakterileri ve gıda kaynaklı patojenleri azaltır. Çilek ve diğer bazı meyvelerde küflenmeyi geciktirerek raf ömrünü uzatır.
Yüksek Doz(1000'den 10000 kilorad'a kadar)	Et, tavuk, balık ve diğer bazı yiyecekleri sterilize eder. Baharatlardaki böcek ve mikroorganizmaları öldürür.

\*Kaynak: Chemical & Engineering News, May 5 (1986).



200 kilorad dozla ışınlanmış çilekler(sağda), 15 gün 4°C'de bekletildikten sonra bile hala tazedir; ışınlanmamış olanlar ise küflenmiştir.

aminoasitler ve vitaminler gibi besinler ışınlama ile parçalanabilir. Bundan başka, iyonlaştırıcı ışınlar hidroksil radikali gibi reaktif türleri oluşturabilmekte ve bu türler organik moleküllerle tepkimeye girerek potansiyel olarak zararlı türleri oluşturmaktadır. İlginçtir ki, besin maddeleri ısı ile pişirildiğinde de aynı etliler ortaya çıkmaktadır.

## Anahtar Eşitlikler

$$E = mc^2 \quad (19.1)$$

Einstein'ın kütle-enerji eşitliği

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \quad (19.2)$$

Kütle kaybı ve açığa çıkan enerji arasındaki ilişki



## Besinlerin Işınlanması

Eğer işlenmiş gıda yediyseniz muhtemelen radyoaktif ışınlarla maruz kalmış yiyecekler yemişsinizdir. Birleşik Devletlerde bitki ve baharatların % 10 kadar kısmı, küflenmeyi önlemek için 1 doz X ışını ile bombardıman edilmektedir. Bu ışın 60 milyon göğüs kafesi röntgenindeki kadar X ışınma eşittir. Bir ülkede gıda ışınlanması öyle ya da böyle elli yıldan daha fazla bir zamandır kullanıldığında, ülkenin geleceği bazı belirsizliklerle karşı karşıya olabilecektir.

1953 yılında ABD ordusu, askeri birlikleri soğutucu olmaksızın taze yiyeceğe sahip olsunlar diye bir yiyecek ışınlama deneyel programı başlattı. Bu işlem oldukça basit olup, zararlı bakterileri ve böcekleri öldürmek için besin maddeleri yüksek seviyede radyasyona maruz bırakılmaktadır. Daha sonra bu gıda ürünleri hava geçirmez kaplar içerisinde paketlenmekte ve bozunmaksızın aylarca saklanabilmektedir. Gıda ürünlerini ışınlamak için X ışınları ve elektron ışın demetleri de kullanılabilmesine rağmen, pek çok yiyeceğin korunması için radyasyon kaynağı olarak yayıcı olan kobalt-60 ve sezyum-137 kullanılmaktadır.

Gıda ışınlanmanın faydaları o kadar barizdir ki, örneğin soğutma ihtiyacı olmadan ve enerji gereksinimini azaltarak yoksul ülkeler için hayati önem taşıyan çeşitli yiyeceklerin raf ömrü uzatılabilmektedir. Ancak bu uygulamaya bazı nedenlerle karşı çıkan önemli bir kesim de vardır. Bu nedenlerden birincisi, ışınlanmış yiyeceğin kendisinin radyoaktif olabileceği korkusudur. Ancak böyle bir kanıt henüz bulunamamıştır. Daha ciddi bir sorun ise,

### Besin Işınlama Dozları ve Etkileri\*

Doz	Etkisi
Düşük Doz (100 kilorad'a kadar)	Patates, soğan ve sarımsağın çimlemmesini önler Domuzdaki paraziti etkisizleştirir. Hasattan sonra sebze, meyve ve tahıllarda oluşan böcekleri öldürür ya da üremesini engeller.
Orta Doz (100'den 1000 kilorad'a kadar)	Mikroorganizmaları öldürerek et, tavuk ve balıktaki bozunmaları geciktirir. Et, balık ve tavuktaki bağırsak bakterileri ve gıda kaynaklı patojenleri azaltır. Çilek ve diğer bazı meyvelerde küflenmeyi geciktirerek raf ömrünü uzatır.
Yüksek Doz(1000'den 10000 kilorad'a kadar)	Et, tavuk, balık ve diğer bazı yiyecekleri sterilize eder. Baharatlardaki böcek ve mikroorganizmaları öldürür.

\*Kaynak: Chemical & Engineering News, May 5 (1986).



200 kilorad dozla ışınlanmış çilekler(sağda), 15 gün 4°C'de bekletildikten sonra bile hala tazedir; ışınlanmamış olanlar ise küflenmiştir.

aminoasitler ve vitaminler gibi besinler ışınlama ile parçalanabilir. Bundan başka, iyonlaştırıcı ışınlar hidroksil radikali gibi reaktif türleri oluşturabilmekte ve bu türler organik moleküllerle tepkimeye girerek potansiyel olarak zararlı türleri oluşturmaktadır. İlginçtir ki, besin maddeleri ısı ile pişirildiğinde de aynı etliler ortaya çıkmaktadır.

## Anahtar Eşitlikler

$$E = mc^2 \quad (19.1)$$

Einstein'ın kütle-enerji eşitliği

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \quad (19.2)$$

Kütle kaybı ve açığa çıkan enerji arasındaki ilişki



## Bor Nötron Yakalama Terapisi

**D**ünyada her yıl yarım milyondan daha fazla kişi beyin tümörüne yakalanmakta ve bunlardan yaklaşık 2000 kadarı bu hastalıktan ölmektedir. Tümörün kötü huylu olarak gelişmesi cerrahi müdahaleyi çok zor veya imkansız kılmaktadır. Bu yüzden beyin tümörünün tedavisi kanser vakaları içinde tedavisi en zor olanlarından biridir. Diğer yandan, kafatasının dışından X ışınları veya  $\gamma$  ışınları kullanarak yapılan geleneksel ışın terapisi de nadiren etkili olmaktadır.

Bu soruna akıllıca bir yaklaşım ise bor nötron yakalama terapisi (BNCT) olarak adlandırılan tekniktir. Bu teknik, hücrelerde bağımsız olarak çok az zararlı etkiye sahip olan iki bileşeni bir araya getirir. İlk bileşen, tümör hücrelerinde konsantre olabilen kararlı bor izotopunu ( $^{10}\text{B}$ ) içeren bir bileşiği kullanır. İkinci bileşen düşük enerjili bir nötron ışınıdır. Bu olayda bir nötron yakalanarak, aşağıdaki çekirdek tepkimesi gerçekleşir.



Açığa çıkan  $\alpha$  taneciği ve lityum çekirdeği ikisi birlikte yaklaşık  $3,8 \times 10^{-13}$  J enerji taşımaktadırlar. Bu yüksek enerjili parçacıklar sadece bir kaç  $\mu\text{m}$  (hücre çapı kadar) alana uygulandığından, çevredeki dokulara zarar vermeden seçimli olarak tümör hücrelerini yok edebilirler.  $^{10}\text{B}$  geniş bir nötron soğurma kesitine sahip olduğundan bu uygulama için özellikle uygundur. X ışınları gibi iyonlaştırıcı ışınlar, biyolojik etkinliği ve reaktivliği

oldukça yüksek olan hidroksil ve süperoksit radikallerini üretmek için oksijene ihtiyaç duyarlar. Bununla birlikte, hızla genişleyen tümör genellikle kan miktarını dolayısıyla da oksijen içeriğini tüketir. BNCT oksijen gerektirmez ve bu nedenle bu sınırlamadan etkilenmez. BNCT tekniği halen kimyacılar, nükleer fizikçiler ve hekimlerin işbirliği içinde olduğu aktif bir araştırmaya alanıdır.



Massachusetts teknoloji enstitüsünde yanak BNCT beyin ışınlanması. Bu teknikte 12 cm diyafram çaplı epitermal nötron ışınına dayalı fizyon dönüşümü kullanılmaktadır.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Atom numarası küçük olan kararlı çekirdekler için nötronun protona oranı 1'e yakındır. Daha ağır çekirdekler için oran 1'den daha büyüktür. 84 veya daha fazla protonu olan çekirdekler kararsız ve radyoaktiftir. Atom numarası çift olan çekirdekler, atom numarası tek olan çekirdeklerden çok daha fazla sayıda kararlı izotoplara sahiptirler.
2. Çekirdek bağlanma enerjisi, çekirdek kararlılığının nicel bir ölçüsüdür. Bu enerji çekirdeklerin kütlelerindeki azalmanın bilinmesiyle hesaplanabilir.
3. Radyoaktif çekirdekler  $\alpha$  parçacıkları,  $\beta$  parçacıkları, pozitron veya  $\gamma$  ışınları yayarlar. Bir çekirdek tepkimesi eşitliğinde yayılan parçacıklar yazılarak hem kütle numaraları hem de atom numaraları dengelenmelidir.
4. Uranyum-238 doğal radyoaktif bozunma serisinin ana kaynağıdır ve kayaların yaşını belirlemek için kullanılabilir.
5. Diğer elementlerin hızlandırılmış nötron, proton ya da  $\alpha$  parçacıkları ile bombardımanından yapay radyoaktif elementler oluşturulur.
6. Çekirdek bozunması büyük bir çekirdeğin daha küçük çekirdeklere, bir veya daha fazla nötrona parçalanmasıdır. Bu nötronlar diğer çekirdekler tarafından uygun bir şekilde yakalanırsa zincir tepkimeleri meydana gelebilir.
7. Nükleer reaktörler, kontrollü bir çekirdek bozunması tepkimesinde oluşan ısıyı güç üretmek amacıyla kullanırlar. Hafif su reaktörleri, ağır su reaktörleri ve besleyici reaktörler olmak üzere üç tip önemli reaktör vardır.
8. Güneşte meydana gelen bir tepkime türü olan çekirdek birleşmesi, iki hafif çekirdeğin bir ağır çekirdek oluşturmak üzere birleşmesidir. Birleşme sadece çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Bu sıcaklık o kadar yüksektir ki, şu ana kadar kontrol edilebilen büyük ölçekli bir çekirdek birleşmesi başarılamamıştır.
9. Radyoaktif izotopları tespit etmek kolaydır. Bu sebeple, tıpta ve kimyasal tepkimelerde radyoaktif izotoplar mükemmel birer izleyicidirler.
10. Yüksek enerjili ışınlar iyonlaşmaya ve reaktif radikallerin oluşumuna yol açarak canlı sistemlere zarar verirler.



## Anahtar Kelimeler

Besleyici reaktör, s. 883	Çekirdek bozunması, s. 879	Kütle azalması, s. 870	Radikal, s. 891
Çekirdek, s. 869	Çekirdek transmutasyonu, s. 865	Moderatörler(ortam düzenleyiciler), s. 881	Radyoaktif bozunma serisi, s. 872
Çekirdek bağlanma enerjisi, s. 869	Çekirdek zincir tepkimesi, s. 880	Plazma, s. 886	Termonükleer tepkime, s. 885
Çekirdek birleşmesi, s. 885	İzleyiciler, s. 888	Pozitron, s. 866	Transuranyum elementleri, s. 878
	Kritik kütle, s. 880		

## Sorular ve Problemler

### Çekirdek Tepkimeleri

#### Tarama Soruları

- 19.1 Çekirdek tepkimelerinin sıradan kimyasal tepkimelerden farkı nedir?
- 19.2 Çekirdek tepkimelerini denkleştirmedeki adımlar nelerdir?
- 19.3  ${}^0_1e$  ve  ${}^0_1\beta$  arasındaki fark nedir?
- 19.4 Bir elektron ile bir pozitron arasındaki fark nedir?
- 19.5 Aşağıdaki parçacıkların oluşturduğu bozunma tepkimelerinin hangilerinde daha büyük atom numarasına sahip bir kız çekirdek oluşur.  $\gamma$ ,  ${}^0_1\beta$ ,  ${}^0_1\beta$ ,  $\alpha$
- 19.6 Aşağıdaki çizelge çekirdek bozunmasının farklı türlerinin bir özetini içermektedir. Her bir durum için atom numarası(Z), nötron sayısı(N) ve kütle numarasındaki(A) değişimleri çizelgedeki uygun yerlere yazınız. Artış için "+", azalma için "-", değişiklik yoksa "0" sembollerini kullanınız.

Bozunma türü	Değişme		
	Z	N	A
$\alpha$ bozunma			
${}^0_1\beta$ bozunma			
${}^0_1\beta$ bozunma			
$e^-$ yakalama			

#### Problemler

- 19.7 Aşağıdaki çekirdek tepkimelerini tamamlayarak her birinde X'i bulunuz.
  - (a)  ${}^{24}_{12}\text{Mg} + {}^1_1\text{p} \longrightarrow {}^{25}_{12}\text{Mg} + \text{X}$
  - (b)  ${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^{60}_{27}\text{Co} + \text{X}$
  - (c)  ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{94}_{36}\text{Kr} + {}^{139}_{56}\text{Ba} + 3\text{X}$
  - (d)  ${}^{53}_{24}\text{Cr} + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{57}_{26}\text{Fe} + \text{X}$
  - (e)  ${}^{20}_8\text{O} \longrightarrow {}^{20}_9\text{F} + \text{X}$
- 19.8 Aşağıdaki çekirdek tepkimelerini tamamlayarak her birinde X'i bulunuz.
  - (a)  ${}^{135}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{135}_{54}\text{Xe} + \text{X}$
  - (b)  ${}^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar} + \text{X}$
  - (c)  ${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{59}_{27}\text{Co} + \text{X}$
  - (d)  ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{99}_{40}\text{Zr} + {}^{135}_{52}\text{Te} + 2\text{X}$

### Çekirdek Kararlılığı

#### Tarama Soruları

- 19.9 Çekirdek kararlılığını tahmin etmek için temel kuralları belirtiniz.
- 19.10 Kararlılık kuşağı ne demektir? Açıklayınız.
- 19.11  ${}^2_2\text{He}$  izotopunun oluşması niçin imkansızdır?
- 19.12 Çekirdek bağlanma enerjisi, kütle azalması ve nükleon ifadelerini açıklayınız.
- 19.13 Einstein'ın  $E = mc^2$  eşitliği çekirdek bağlanma enerjisini hesaplamada bize nasıl kolaylık sağlar?
- 19.14 Farklı çekirdeklerin kararlılıklarını kıyaslamak için nükleon başına çekirdek bağlanma enerjisini kullanmak niçin tercih edilir?

#### Problemler

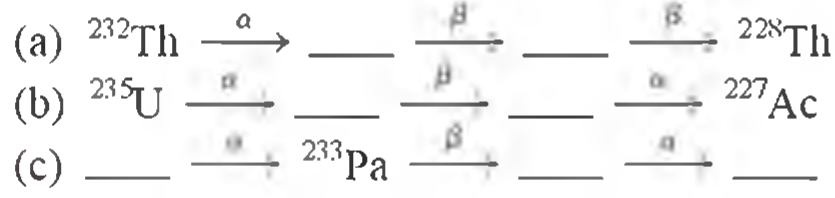
- 19.15 Uranyum-235 çekirdeğinin yarıçapı yaklaşık olarak  $7.0 \times 10^{-3}$  pm'dir. Çekirdeğin yoğunluğunu  $\text{g/cm}^3$  olarak hesaplayınız. (Atom kütlelerini 235 akb olarak alınız.)
- 19.16 Aşağıda verilen izotop çiftlerinin her biri için en az kararlı olanı belirtiniz. (a)  ${}^6_3\text{Li}$  ya da  ${}^6_4\text{Li}$ , (b)  ${}^{23}_{11}\text{Na}$  ya da  ${}^{23}_{12}\text{Na}$ , (c)  ${}^{48}_{20}\text{Ca}$  ya da  ${}^{48}_{21}\text{Sc}$ .
- 19.17 Aşağıda verilen element çiftlerinden hangisinin daha kararlı bir izotopa sahip olduğunu belirtiniz. (a) Co ya da Ni, (b) F ya da Se, (c) Ag ya da Cd.
- 19.18 Aşağıda verilen izotop çiftlerinden hangisinin radyoaktif olduğunu tahmin ediniz. (a)  ${}^{20}_{10}\text{Ne}$  ve  ${}^{17}_{10}\text{Ne}$ , (b)  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$  ve  ${}^{45}_{20}\text{Ca}$ , (c)  ${}^{95}_{42}\text{Mo}$  ve  ${}^{97}_{42}\text{Mo}$ , (d)  ${}^{180}_{80}\text{Hg}$  ve  ${}^{180}_{81}\text{Bi}$ , (e)  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$  ve  ${}^{242}_{96}\text{Cm}$ .
- 19.19 Aşağıda verilen denkleme göre oluşan  $\text{H}_2$ 'nin mol başına kütle değişimini kg cinsinden hesaplayınız.
 
$$\text{H}(g) + \text{H}(g) \longrightarrow \text{H}_2(g) \quad \Delta H^\circ = -436.4 \text{ kJ/mol}$$
- 19.20 Tahminler güneşin enerji veriminin  $5 \times 10^{26}$  J/s olduğunu gösteriyor. Güneşte buna karşılık gelen kütle kaybı (kg/s cinsinden) ne kadardır?
- 19.21 Aşağıdaki izotopların çekirdek bağlanma enerjilerini (Joule cinsinden) ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjilerini hesaplayınız. (a)  ${}^7_3\text{Li}$  (7.01600 akb) ve (b)  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  (34.95952 akb).
- 19.22 Aşağıdaki izotopların çekirdek bağlanma enerjilerini (Joule cinsinden) ve nükleon başına çekirdek bağlanma enerjilerini hesaplayınız. a)  ${}^4_2\text{He}$  (4.0026 akb) ve b)  ${}^{184}_{74}\text{W}$  (183.9510 akb)

**Doğal Radyoaktivlik****Tarama Soruları**

- 19.23 Çekirdek bozunmasına yol açan faktörleri belirtiniz.
- 19.24 Radyoaktif izotoplar kullanılarak yapılan yaş tayini-  
nin temelini ana hatlarıyla belirtiniz.

**Problemler**

- 19.25 Aşağıda verilen radyoaktif bozunma serilerindeki boşlukları doldurunuz.

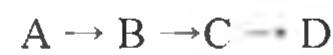


- 19.26 Radyoaktif bir madde aşağıdaki gibi bozunmaya uğruyor

Zaman (gün)	Kütle (g)
0	500
1	389
2	303
3	236
4	184
5	143
6	112

Tepkimenin yarılanma süresini ve birinci derece bozunma sabitini hesaplayınız.

- 19.27 Tl-206'nın Pb-206'ya radyoaktif dönüşümünün yarılanma süresi 4.20 dakikadır.  $5.00 \times 10^{22}$  tane Tl-206 atomu ile başlayan bozunmada, 42.0 dakika sonra kalan atomların sayısını hesaplayınız.
- 19.28 Yeni izole edilmiş  $^{90}\text{Y}$  örneğinin aktifliği 3 Kasım 2000 saat 13:00'de  $9.8 \times 10^5$  parçalanma / dakika olarak bulunmuştur. Aynı maddenin aktifliği 17 Kasım 2000 saat 14:15'de yeniden ölçülmüş ve  $2.6 \times 10^4$  parçalanma / dakika olarak bulunmuştur.  $^{90}\text{Y}$  örneğinin yarılanma süresini bulunuz.
- 19.29 Radyoaktif bozunma serilerinin kinetiği niçin birinci derecedendir?
- 19.30 Radyoaktif bozunma serisinde, toryum-232 toplam 10 aşamada 6  $\alpha$  parçacığı ve 4  $\beta$  parçacığı kaybeder. Sonuçta oluşan izotop nedir?
- 19.31 Stronsiyum-90 uranyum-235'in bozunma ürünlerinden biridir. Bu izotop radyoaktiftir ve yarılanma süresi 28.1 yıldır. 1.00 g izotopun bozunarak 0.200 g kalması için geçecek süreyi yıl olarak hesaplayınız.
- 19.32 Aşağıdaki bozunma serisinde A, B ve C yarılanma süreleri sırasıyla 4.50 s, 15.0 gün ve 1.00 s olan radyoaktif izotoplardır. D ise radyoaktif değildir.



1 mol A ile başlandığında (B, C ve D başlangıçta hiç yok) 30 gün sonra ki A, B, C ve D'nin mol sayılarını bulunuz.

- 19.33 X ve Y radyoaktif izotopları  $t = 0$  anında aynı kütleyle sahiptirler. Bir hafta sonra ise X'in kütlesi Y'nin kütlelerinin dört katı olarak belirleniyor. Eğer X'in yarılanma süresi 2 gün ise Y'nin yarılanma süresi gün cinsinden ne kadardır?

- 19.34  $^Z_X$  ile sembolize edilen bir çekirdeğin  $\alpha$  bozunma ürünleri,  $^{220}_{85}\text{At}$ 'nin  $\beta$  bozunma ürünleri ile aynıdır. Buna göre X'in sembolü nedir?

**Çekirdek Transmutasyonu****Tarama Soruları**

- 19.35 Radyoaktif bozunma ile çekirdek transmutasyonu arasında ne fark vardır?
- 19.36 Çekirdek transmutasyonu pratikte nasıl gerçekleştirilir?

**Problemler**

- 19.37 Aşağıdaki çekirdek tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazarak X'in ne olduğunu belirleyiniz.  
(a)  $X(p, \alpha)^{12}\text{C}$ , (b)  $^{27}_{13}\text{Al}(d, \alpha)X$ , (c)  $^{55}_{25}\text{Mn}(n, \gamma)X$
- 19.38 Aşağıdaki çekirdek tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazarak X'in ne olduğunu belirleyiniz  
(a)  $^{80}_{34}\text{Se}(d, p)X$ , (b)  $X(d, 2p)^9_3\text{Li}$ , (c)  $^{10}_5\text{B}(n, \alpha)X$
- 19.39 Bizmut-209'dan başlayarak astatin-211'in nasıl sentezlenebileceğini açıklayınız.
- 19.40 Ucuz ve bol bulunan elementlerden altın elde etmek bir zamanlar bütün kimyacıların hayali olmuştur. Bu hayal sonunda,  $^{198}_{80}\text{Hg}$ 'nin nötron bombardmanı ile altına dönüştürülmesi ile gerçekleşmiştir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

**Çekirdek Bölünmesi****Tarama Soruları**

- 19.41 Çekirdek bölünmesi, çekirdek zincir tepkimesini ve kritik kütleli tanımlayınız.
- 19.42 Hangi izotoplar çekirdek bölünme tepkimesi verebilirler?
- 19.43 Atom bombasının nasıl çalıştığını anlatınız.
- 19.44 Nükleer bir reaktördeki kontrol çubuğunun ve ortam düzenleyicinin işlevlerini açıklayınız.
- 19.45 Bir ağır su çekirdek bölünme reaktörü ile, hafif su çekirdek bölünme reaktörü arasındaki farkları belirtiniz. Besleyici bir reaktörün geleneksel çekirdek bölünme reaktörüne göre avantajları nelerdir?
- 19.46 Risk içermeyen hiçbir enerji üretimi yoktur. Kömür yakıtı ile çalışan ve elektrik üreten geleneksel bir santral ile yine elektrik üreten bir nükleer santralin oluşturabileceği toplumsal riskleri sıralayınız.

**Çekirdek Birleşmesi****Tarama Soruları**

- 19.47 Çekirdek birleşmesi, termonükleer tepkime ve plazmayı tanımlayınız.



- 19.48 Niçin hidrojen ve lityum gibi hafif elementler füzyon(birleşme) tepkimesi verirken, uranyum gibi ağır elementler fizyon(bölünme) tepkimesi verirler?
- 19.49 Hidrojen bombasının nasıl oluştuğunu açıklayınız.
- 19.50 Bir füzyon (birleşme) reaktörünün fizyon(bölünme) reaktörüne göre avantajları nelerdir? Büyük ölçekte bir birleşme reaktörünün çalıştırılmasındaki zorluklar pratikte nelerdir?

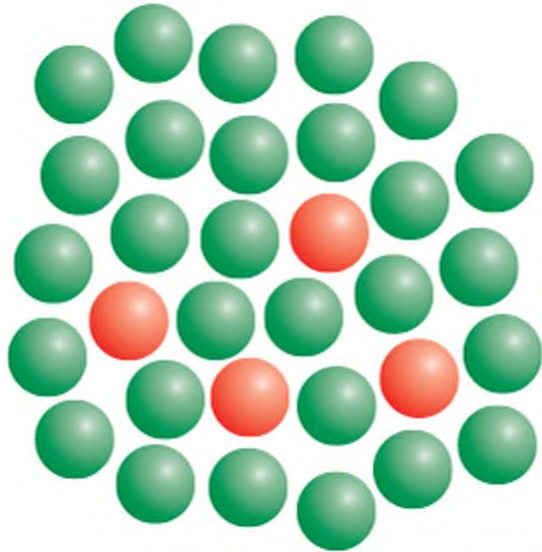
### İzotopların Kullanımı

#### Problemler

- 19.51 Radyoaktif iyot izotopunun aşağıdaki işlemin dinamik bir denge olduğunu göstermek için nasıl kullanılabileceğini açıklayınız:
- $$\text{PbI}_2(k) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(suda) + 2\text{I}^-(suda)$$
- 19.52 Aşağıda verilen redoks tepkimesine göre:
- $$\text{IO}_4(suda) + 2\text{I}^-(suda) + \text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{I}_2(k) + \text{IO}_3(suda) + 2\text{OH}^-(suda)$$
- Radyoaktif iyot-128 ile etiketlenmiş iyodür iyonları içeren sulu çözeltiye  $\text{KIO}_4$  ilave edildiğinde bütün radyoaktif iyodür  $\text{IO}_3^-$  iyonunda değil,  $\text{I}_2$ 'de olduğu gözlenmektedir. Redoks tepkimesinin mekanizması hakkında ne söyleyebilirsiniz?
- 19.53 Kristallerdeki iyonların tamamen hareketsiz olmadığını göstermek için, radyoaktif bir izleyicinin nasıl kullanılabilmesini açıklayınız.
- 19.54 Kandaki oksijen taşıyıcısı olan hemoglobinin her molekülü dört demir atomu içerir. Bazı yiyeceklerdeki demirin hemoglobine dönüştürüldüğünü göstermek için radyoaktif  $^{59}_{26}\text{Fe}$  ( $t_{1/2} = 46$  gün) izotopunu nasıl kullanabileceğinizi açıklayınız.

#### Ek Problemler

- 19.55 Bu bölümde yani 19.bölümde, "curie biriminin" 1 g radyum için saniyede tam olarak  $3,70 \times 10^{10}$  adet çekirdek bölünmesine karşılık geldiğini gördük.  $^{226}_{88}\text{Ra}$ 'ın yarılanma ömrü  $1,6 \times 10^3$  yıl olarak verildiğine göre, bunu curie birime göre türetiniz.
- 19.56 Mangan-50 (kırmızı küreler) izotopu 0,282 s yarı ömürle  $+\beta$  parçacığı emisyonu yaparak bozunmaktadır. (a) Bu işlem için denkleştirilmiş bir çekirdek eşitliği yazınız. (b) Aşağıda verilen gösterime göre, kaç yarı ömür geçtiğini belirleyiniz?(Yeşil küreler bozunan ürünü göstermektedir).



- 19.57 Geiger sayacı nasıl çalışır?
- 19.58 Protonlarının ve nötronlarının sayısı çift olan çekirdekler protonlarının ve (veya) nötronlarının sayısı tek olan çekirdeklerden daha kararlıdır. Bu olayda proton ve nötron sayılarının çift olmasının önemi nedir?
- 19.59 Tritiyum ( $^3\text{H}$ ) radyoaktiftir ve elektron yayarak bozunur. Yarılanma süresi 12,5 yıldır. Sudaki  $^1\text{H}$  atomlarının  $^3\text{H}$  atomlarına oranı  $1,0 \times 10^{17}$ 'e 1'dir. (a) Tritiyumun bozunmasına ait denkleştirilmiş bir çekirdek tepkimesi yazınız. (b) 1,00 kg su örneğinde bir dakikada gözlenecek parçalanma ne kadardır?
- 19.60 (a) 0,500 g  $^{237}_{93}\text{Np}$  örneğinin aktivitesi milicurie cinsinden nedir? (Bu izotop  $\alpha$  parçacıkları yayarak bozunur ve yarılanma süresi  $2,2 \times 10^6$  yıldır.) (b)  $^{237}_{93}\text{Np}$ 'ün bozunması ile ilgili denkleştirilmiş bir çekirdek tepkimesi yazınız.
- 19.61 Aşağıda verilen eşitlikler atom bombasının patlaması sırasında olduğu bilinen çekirdek tepkimeleridir. Bu tepkimelerdeki X'i belirleyiniz.
- (a)  $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{140}_{54}\text{Ba} + 3^1_0\text{n} + \text{X}$
- (b)  $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{144}_{55}\text{Cs} + ^{90}_{37}\text{Rb} + 2\text{X}$
- (c)  $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{87}_{35}\text{Br} + 3^1_0\text{n} + \text{X}$
- (d)  $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{160}_{62}\text{Sm} + ^{72}_{30}\text{Zn} + 4\text{X}$
- 19.62 Aşağıda verilenler için çekirdek bağlanma enerjilerini J/nükleon cinsinden hesaplayınız (a)  $^{10}\text{B}$  (10,0129 akb), (b)  $^{11}\text{B}$  (11,00931 akb), (c)  $^{14}\text{N}$  (14,00307 akb), (d)  $^{56}\text{Fe}$  (55,9349 akb).
- 19.63 Aşağıda verilen işlemler için çekirdek eşitliklerini tam olarak yazınız. a) Tritiyum ( $^3\text{H}$ ),  $\beta$  bozunmasına maruz kalıyor; b)  $^{242}\text{Pu}$ ,  $\alpha$  parçacığı yayıyor; c)  $^{131}\text{I}$ ,  $\beta$  bozunmasına maruz kalıyor; d)  $^{251}\text{Cf}$  bir  $\alpha$  parçacığı yayıyor.
- 19.64 Azot-18 çekirdeği kararlılık kuşağının üstünde yer alır. Azot-18'in kararlı hale ulaşabileceği bir çekirdek tepkimesi eşitliği yazınız.
- 19.65 Niçin özellikle stronsiyum-90 izotopu insanlar için tehlikelidir.
- 19.66 Bilim adamları fosillerin yaşını nasıl hesaplayabilirler.
- 19.67 Çernobil kazasından sonra nükleer santrale yakın yerlerde oturan insanlardan önlem olarak büyük miktarda potasyum iyodür almaları istendi. Bu olayın kimyasal dayanağı nedir?
- 19.68 7A Grubunun sonundaki astatın, bizmut-209'nın  $\alpha$  parçacıkları ile bombardımanıyla elde edilebilir. (a) Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) Kesim 19.4'deki gibi, bu eşitliği kısaltılmış olarak gösteriniz.
- 19.69 Uçakla yapılan bomba kaçakçılığını belirlemek amacıyla, Federal Havacılık Kurumu (FAA) çok yakında Birleşik Devletlerdeki bütün büyük hava alanlarına termal nötron analizörü yerleştirecektir. Termal nötron analizör, bagajları düşük enerjili nötronlarla bombardıman edecek, bu işlem bir kısım azot-14 çekirdeğinin azot-15



çekirdeğine dönüşmesi ve aynı anda  $\gamma$  ışımasıyla sonuçlanacaktır. Patlayıcılarda azot içeriği genellikle fazla olduğu için, bu nötron bombardımanı ile yüksek dozda  $\gamma$  ışını açığa çıkacak ve bagajdaki bomba tespit edilecektir. (a) Bu nükleer işlem için bir eşitlik yazınız. (b) Bu tekniği bilinen X ışınları detektörü ile kıyaslayınız.

- 19.70** Neden laboratuvarlarda çekirdek birleşmesi(nükleer füzyon) gerçekleştirmek için yaklaşık 100 milyon°C sıcaklık gerektiğini açıklayınız. (Bu sıcaklığın güneşin sıcaklığı olan 15 milyon °C'nin çok üzerine olduğunu hatırlayınız.)

- 19.71 Tritiyum bir proton ve iki nötron içerir. Çekirdekte proton-proton itmesi yoktur. Öyleyse neden trityum radyoaktiftir?

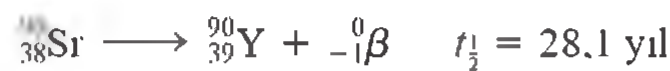
- 19.72** Taze bir ağaçtan elde edilen bir örneğin karbon-14 bozunma hızı 0.260 parçalanma/saniye g'dır. Bir arkeolojik kazıda bulunan odun örneğinin bozunma hızı ise 0.186 parçalanma/saniye g olarak veriliyor. Arkeolojik kazıdan elde edilen nesnenin yaşı nedir?

- 19.73 Radyoaktif karbonla yaş tayini 50 000 yıldan daha eski olmayan nesnelerle sınırlıdır. 50 000 yılı esas alırsak, bu zaman periyodunda, başlangıç örneğinde bulunan karbon-14'ün yüzde kaç geriye kalır?

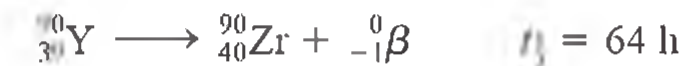
- 19.74** Radyoaktif potasyum-40 izotopu  $1.2 \times 10^9$  yıl yarılanma süresi ile argon-40'a bozunur. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. Aydaki bir kaya örneğinin kütlece %18 potasyum-40 ve %82 argon içerdiği bulunmuştur. Kayaın yaşını yıl olarak hesaplayınız.

- 19.75 Hem baryum (Ba) hem de radyum (Ra) benzer kimyasal özellikleri göstermesi beklenen 2A Grubu elementleridir. Ancak, baryum filizinde radyum bulunmamasına rağmen uranyum filizinde bulunur. Bu durumu nasıl açıklarsınız?

- 19.76** Nükleer atığın depolanması nükleer endüstrinin temel problemlerinden bir tanesidir. Atık depolamak için güvenli ve uygun bir çevre seçiminde, nükleer bozunma sırasında açığa çıkan ısı göz önünde bulundurulmalıdır. Bir örnek olarak  $^{90}\text{Sr}$  (89.907738 akb) izotopunun  $\beta$  bozunması düşünilirse:



$^{90}\text{Y}$  (89.907152 akb) aşağıdaki gibi daha ileri basamaklara bozunur:



Zirkonyum-90 (89.904703) kararlı bir izotoptur. (a) Birbirini takip eden iki bozunmanın her birinde açığa çıkan enerjiyi(J) hesaplamak için kütle azalmasını kullanınız. (Elektronun kütlesi  $5.4857 \times 10^{-4}$  akb'dir) (b) 1 mol  $^{90}\text{Sr}$  ile başlandığında, 1 yılda bozunacak  $^{90}\text{Sr}$ 'ün mol sayısını hesaplayınız. (c) b şıkkındaki  $^{90}\text{Sr}$ 'ün  $^{90}\text{Zr}$ 'a bozunmasında hesaplanan mol sayısına göre açığa çıkan ısı miktarını kJ olarak bulunuz.

- 19.77 Aşağıdaki çekirdek birleşme tepkimesinde açığa çıkan enerjiyi joule cinsinden hesaplayınız.



Atom kütleleri:  $^2_1\text{H} = 2.0140$  akb;  $^3_1\text{H} = 3.01603$  akb;  $^4_2\text{He} = 4.00260$  akb;  $^1_0\text{n} = 1.008665$ 'tır.

- 19.78** Çernobil nükleer kazasında yayılan radyasyonun bir sonucu olarak bir kişinin vücudundaki iyot-131 miktarı 7.4 mCi'dir ( $1 \text{ mCi} = 1 \times 10^{-3} \text{ Ci}$ ). Hız =  $\lambda N$  bağıntısını kullanarak bu radyoaktiviteye karşılık gelen iyot-131 atomlarının sayısını hesaplayınız. (İyot-131'in yarılanma süresi 8.1 gündür.)

- 19.79 Sayfa 892'deki "Kimya İşbaşında" okuma parçasına baktığımızda, ışılanmış yiyeceklerde radyoaktivitenin neden son derece düşük olacağı tartışılmaktadır.

- 19.80**  $^{226}\text{Ra}$ 'nın mol kütlesi 226.03 g/mol ve yarılanma süresi  $1.6 \times 10^3$  yıldır. Verilenlerden yararlanarak ve curie'nin tanımını kullanarak Avogadro sayısını hesaplayınız.

- 19.81 2011 yılı itibarıyla, atom numarası 113'den 118'e kadar tüm elementler sentezlenmiştir. 113 numaralı element(Uut), 115 numaralı elementin(Uup) alfa bozunmasıyla elde edilmiştir. 114 numaralı element(Uuq),  $^{244}\text{Pu}$ 'ün  $^{48}\text{Ca}$  ile bombardımanı ile elde edilmiştir. 115 numaralı element(Uup),  $^{243}\text{Am}$ 'ün  $^{48}\text{Ca}$  ile bombardımanı ile elde edilmiştir. 116 numaralı element(Uuh),  $^{248}\text{Cm}$ 'in  $^{48}\text{Ca}$  ile bombardımanı ile elde edilmiştir. 117 numaralı element(Uus),  $^{249}\text{Bk}$ 'in  $^{48}\text{Ca}$  ile bombardımanı ile elde edilmiştir. 118 numaralı element(Uuo),  $^{249}\text{Cf}$ 'ün  $^{48}\text{Ca}$  ile bombardımanı ile elde edilmiştir. Her bir sentez için uygun bir eşitlik yazınız. Bu elementlerin kimyasal özelliklerini tahmin ediniz. (Transuranyum elementlerine uygun isimler verilmeden önce, U harfi ile başlayan üç harfli sembollerle geçici olarak gösterilmişlerdir.)

- 19.82** Yeryüzündeki enerji kaynakları güneş, rüzgâr, çekirdek bölünmesi, çekirdek birleşmesi, hidroelektrik, yerçekimi, jeotermal ve fosil yakıtlarını içine alır. Bunlardan hangileri doğrudan ya da dolaylı olarak nükleer çıkışlıdır?

- 19.83 Dekoratif bir küp şeklinde, isimsiz bir hediye alan bir adam, hediye masasının üzerinde bir yere koyuyor. Kişi birkaç ay sonra hastalanıyor ve ardından kısa bir süre sonra da ölüyor. Gerekli incelemelerden sonra ölüm sebebinin kutu ile bağlantılı olduğu kanıtlanıyor. Kutuda zehirli kimyasalların olmadığı ve hava geçirmediği belirleniyor. Adamı, ne öldürmüş olabilir?

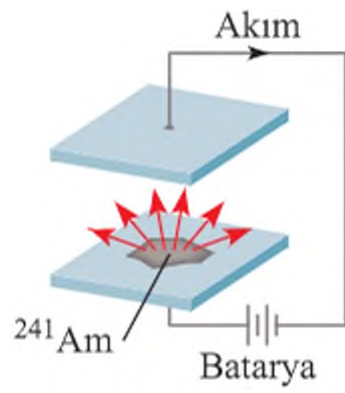
- 19.84** Yeryüzünde en bol bulunan radyoaktif elementlerden ikisini belirleyiniz. Bu elementlerin niçin hala var olduğunu açıklayınız. (Faydalanmak için bir kimya el kitabına bakabilirsiniz.)

- 19.85 (a)  $^{238}\text{U}$  izotopu  $^{234}\text{Th}$ 'e bozunduğunda açığa çıkan enerjiyi hesaplayınız. Atom kütleleri şöyledir:  $^{238}\text{U}$  : 238.0508 akb;  $^{234}\text{Th}$  : 234.0436 akb;  $^4_2\text{He}$  : 4.0026 akb (b) "a" şıkkında açığa çıkan enerji  $^{234}\text{Th}$  çekirdeğinin ve  $\alpha$  parçacıklarının geri tepmesi için kinetik enerjiye dönüştürülüyor. Hangisi daha hızlı hareket eder? Açıklayınız.

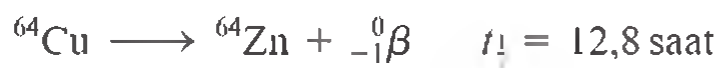
- 19.86** Kobalt-60 kanser tedavisinde ve tıpta teşhis amacıyla kullanılan bir izotoptur. Bu izotop  $\gamma$  ışınları yayarak bozunur. Eğer  $\gamma$  ışınlarının enerjisi  $2.4 \times 10^{-13}$  J/foton ise, ışının dalga boyunu nanometre cinsinden hesaplayınız.



- 19.87 Amerikyum-241 izotopu uzun bir yarılanma süresine (458 yıl) sahip olması ve yaydığı  $\alpha$  parçacıklarının hava moleküllerini iyonlaştırmak için yeterli enerjiye sahip olması nedeniyle, duman detektörlerinde kullanılır. Yanda şematik olarak gösterilen bir duman detektörünün nasıl çalıştığını açıklayınız.

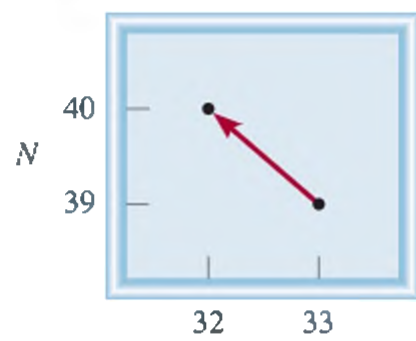


- 19.88 Şarabın bileşiminde diğer elementlerin yanında karbon, hidrojen ve oksijen atomları da bulunmaktadır. Bir şişe şarap altı yıl kadar önce hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Şarabın yaşını teyit etmek için radyoaktif yaş tayininde hangi elementi seçersiniz? İzotopların yarılanma süreleri  $^{13}\text{C}$  için 5730 yıl,  $^{15}\text{O}$  için 124 s,  $^3\text{H}$  için 12,5 yıldır. Şişe kapatıldığında izotopların aktifliklerinin bilindiğini varsayınız.
- 19.89 Nükleer bir denizaltının konvansiyonel bir denizaltıya göre avantajlarından ikisini belirtiniz.
- 19.90 1997'de Rusya'daki bir nükleer araştırma merkezinde bir bilim adamı önemli oranda zenginleştirilmiş uranyum-235 üzerine ince bir bakır levha koyuyor. Aniden muazzam bir ışın boşalması gerçekleşiyor ve havanın rengi maviye dönüyor. Üç gün sonra bilim adamı aldığı radyasyondan dolayı ölüyor. Kazanın sebebinin ne olduğunu açıklayınız. (İpucu: Bakır nötronları yansıtan etkili bir metaldir.)
- 19.91 Bakırın radyoaktif bir izotopu aşağıdaki gibi bozunur:

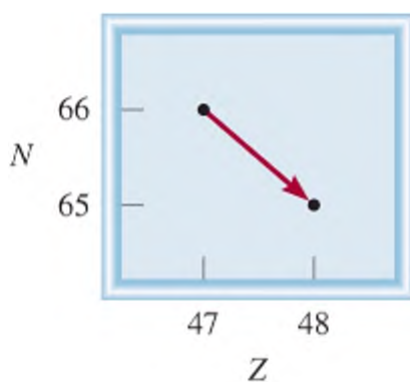


84,0 g  $^{64}\text{Cu}$  ile başlandığında 18,4 saat sonra oluşan  $^{64}\text{Zn}$ 'ün miktarını hesaplayınız

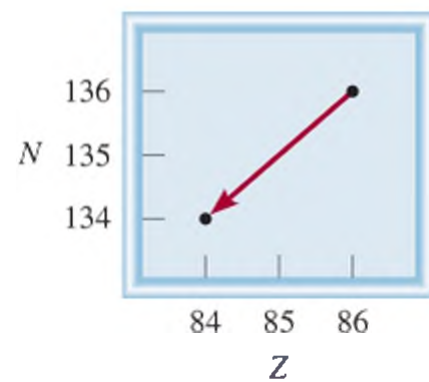
- 19.92 Yarılanma süresi  $1,3 \times 10^9$  yıl olan 0,0100 g'lık bir radyoaktif izotop örneğinin bozunma hızı  $2,9 \times 10^4$  dpm (saniyedeki parçalanma sayısı)'dir. İzotopun mol kütlelerini hesaplayınız.
- 19.93 Aşağıda gösterilen çizimlerin her birinde yer alan izotopları ve bozunma işleminin türünü belirleyiniz. Her bir izotop için  ${}_Z^A\text{X}$  sembolünü kullanınız.



(a)

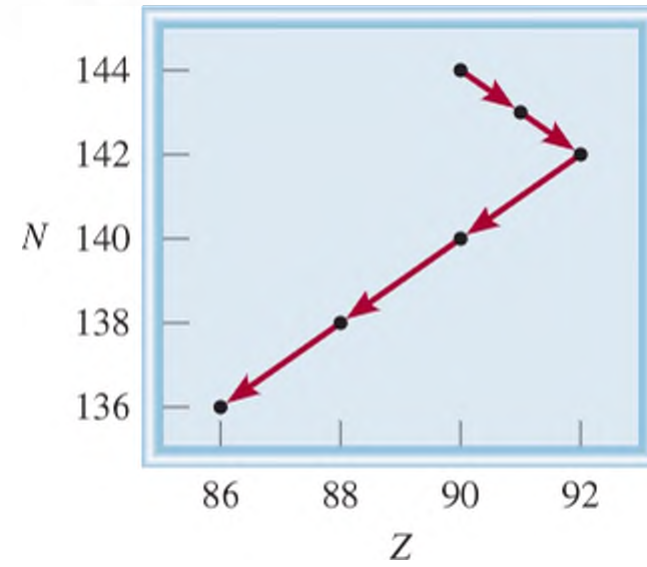


(b)



(c)

- 19.94 Aşağıdaki çizim toryumun bozunma serisinin bir kısmını göstermektedir. Bozunmanın her basamağı için uygun çekirdek tepkimesini yazınız. Her bir izotop için  ${}_Z^A\text{X}$  sembolünü kullanınız.



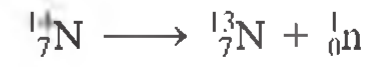
- 19.95 Magnezyum-27'nin yarılanma ömrü 9,50 dakikadır (a) Başlangıçta  $4,20 \times 10^{12}$  magnezyum-27 çekirdeği mevcut olduğuna göre, 30,0 dakika sonra kaç tane magnezyum-27 çekirdeği kalır? (b)  $t = 0$  ve  $t = 30,0$  dakika için magnezyumun aktifliğini  $C_i$  cinsinden hesaplayınız. (c) Herhangi bir tek  $^{27}\text{Mg}$  çekirdeğinin 1s aralığında bozunma olasılığı nedir? Bu hesaplamada hangi kabul yapılır?
- 19.96 Kalp pili olarak kullanılan  $^{238}\text{Pu}$ , yarılanma ömrü 86 yıl olan ve  $\alpha$  parçacığı yayarak bozunan radyoaktif bir izotopdur. (a) Bozunma işlemi için uygun bir eşitlik yazınız. (b) Yayılan alfa parçacığının enerjisi bozunma başına  $9,0 \times 10^{-13}$  J'dür. Tüm alfa parçacığı enerjilerinin kalp pilini çalıştırmak için kullanıldığını varsayarak,  $t = 0$  ve  $t = 10$  yıl için açığa çıkan gücü hesaplayınız. Başlangıçta kalp pilinde 1,0 mg  $^{238}\text{Pu}$  mevcuttur. (İpucu: 10 yıl sonunda, izotopun aktivitesi yüzde 8,0 oranında azalır. Güç, watt veya J/s olarak ölçülür).
- 19.97 (a) Çekirdeklerin küresel olduğunu varsayarak, çekirdek yarıçaplarının ( $r$ ) kütle numarasının ( $A$ ) küp kökü ile orantılı olduğunu gösteriniz. (b) Genel olarak, bir çekirdeğin yarıçapı  $r = r_0 A^{1/3}$  olarak verilir ve burada  $r_0$  değeri  $1,2 \times 10^{-15}$  m olarak verilen bir orantı sabitidir. Buna göre  $^{238}\text{U}$  çekirdeğinin hacmini hesaplayınız.
- 19.98 Genellikle bir radyoaktif maddenin miktarı kütlelerinden ziyade aktivitesi-curie veya millicurie - ile ölçülür. Bir beyin tarama işleminde, 70 kg'lık bir hastaya yarılanma ömrü 6,0 saat olan ve  $\gamma$  ışın fotonları yayarak bozulan  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 'dan 20,0 mCi enjekte edilir. Bu fotonların RBE (Bağıl biyolojik etki) değerinin 0,98 olduğu ve bunların sadece üçte ikisinin vücut tarafından soğurulduğu veriliyor. Hasta tarafından alınan radyasyonun dozunu rem cinsinden hesaplayınız. Bütün  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  çekirdeklerinin vücutta iken bozunduğunu varsayınız. Bir gama fotonun enerjisi  $2,29 \times 10^{-14}$  J'dür.
- 19.99 Soy gazların (He, Ne, Ar, Kr, Xe ve Rn) oluşumuna yol açan çekirdek tepkimelerini uygun eşitlikleri yazarak gösteriniz. (İpucu: Helyum radyoaktif bozunma ile oluşmakta ve neon  $^{22}\text{Ne}$ 'nin pozitron yaymasıyla oluşmaktadır. Ar, Xe ve Rn'nun oluşumları

ise bu bölüm içerisinde verilmiştir. Kr ise  $^{235}\text{U}$ 'in parçalanmasıyla oluşur)

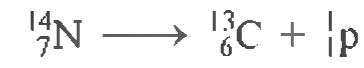
- 19.100** Son zamanlarda yapılan atom bombaları: patlamanın gücünü arttırmak için, uranyum veya plütonyuma ek olarak az miktarda, trityum ve döteryum içerir. Bu bombalarda trityumun ve döteryumun rolü nedir?
- 19.101 Dünya üzerindeki volkanik faaliyetlerin ısı kaynağı nedir?
- 19.102** Radyoaktif bozunma sırasında oluşan alfa parçacıkları, helyum atomlarını oluşturmak üzere çevredeki elektronları yakalamaktadır. 1.00 g saf  $^{226}\text{Ra}$  100 yıl kapalı bir kaptaki saklanırsa, NŞA'da oluşacak olan helyumun hacmini (mL) hesaplayınız. (İpucu: Sadece 100 yıla göre daha kısa yarı ömürlere odaklanarak ve Çizelge 19.3'deki önemsiz bozunmaları ihmal ederek, öncelikle  $^{226}\text{Ra}$ 'nın  $^{206}\text{Pb}$ 'ya ulaşması için  $^{226}\text{Ra}$  başına 5  $\alpha$  parçacığı gerektiğini gösteriniz.)
- 19.103 2006 yılında, eski bir KGB ajanı Londra'da öldürüldü. Daha sonra yapılan incelemede ölüm nedeninin, ajanın yiyeceğine yada içeceğine ilave edilen radyoaktif  $^{210}\text{Po}$  izotopu ile zehirlenme olduğu belirlendi. (a)  $^{210}\text{Po}$  izotopu  $^{209}\text{Bi}$ 'un nötronlarla bombardımanı ile elde edilir. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (b) Polonyum elementini kim keşfetti? (İpucu: Bkz. Ek-1). (c)  $^{210}\text{Po}$  izotopunun yarılanma süresi 138 gündür ve bir alfa parçacığı yayarak bozunur. Bozunma süreci ile ilgili bir eşitlik yazınız. (d) Yayılan bir  $\alpha$  parçacığın enerjisini hesaplayınız. Hem ebeveyn(kaynak) hem de kız(üretilen) çekirdeklerin kinetik enerjilerinin sıfır olduğunu varsayınız. Atom kütleleri:  $^{210}\text{Po}$  (209.98285 akb),  $^{206}\text{Pb}$

(205.97444 akb),  $^4_2\alpha$  (4.00150 akb) dir. (e)  $1\text{ }\mu\text{g }^{210}\text{Po}$  yutmak ölümcül olabilir. Bu miktarda  $^{210}\text{Po}$  tarafından yayımlanan toplam enerji ne kadardır?

- 19.104** Bir pozitron ve bir elektron parçacık hızlandırıcıda çarpıştırılmadan önce ışık hızına yakın hızda hızlandırılırlar. Çarpışmayı takiben protonun kütlelerinin defalarca katı büyüklükte kütleyle sahip ilginç bir parçacık oluşur. Bu sonuç kütle korunumu yasasına aykırı mıdır?
- 19.105 Bir atomun çekirdeğinin hacmi  $1.33 \times 10^{-42}\text{ m}^3$  tür ve çekirdeğinde 110 nötron bulunmaktadır. Bu atomu belirleyerek sembolünü  $^A_Z\text{X}$  şeklinde yazınız. (İpucu: Bkz. Problem 19.97.)
- 19.106** Herhangi bir çekirdeğin kararlılığını belirleyen çekirdek bağlanma enerjisinin nasıl hesaplanacağını bu bölümde öğrendik. Tek bir nükleonun(nötron veya proton) çekirdeğin geri kalanına bağlanma enerjisini de tahmin etmek mümkündür. (a) Aşağıdaki verilen çekirdek kütlelerinden ve tepkimelerinden faydalanarak tek bir nötronun bağlanma enerjisini hesaplayınız. (Gerekli bilgi:  $^{14}_7\text{N}$ : 14.003074 akb;  $^1_0\text{n}$ : 1.00866 akb).



(b) Benzer şekilde aşağıda verilen tepkimeye göre tek bir protonun bağlanma enerjisini hesaplayabiliriz. (Gerekli bilgi:  $^{13}_6\text{C}$ : 13.003355 akb;  $^1_1\text{p}$ : 1.00794 akb).



Bulduğunuz sonuçları yorumlayınız.

## Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

- 19.107 Aşağıdakilerden hangisi daha büyük bir sağlık tehlikesi oluşturur: yarılanma ömrü kısa olan bir radyoaktif izotop mu, yoksa yarılanma ömrü uzun olan bir radyoaktif izotop mu? İzotopların eş molar miktarda olduklarını, aynı tip ısıma yaptıklarını ve yayımlanan parçacık başına karşılaştırılabilir enerjilere sahip olduklarını varsayınız.
- 19.108 Bir döteryum-döteryum çekirdek birleşmesi tepkimesini başlatmak için, her bir çekirdeğin  $4.0 \times 10^{-14}\text{ J}$  başlangıç kinetik enerjisine sahip olması gerektiği hesaplanmıştır. Bu işleme karşılık gelen sıcaklık ne olacaktır? Bu sıcaklık değeri neden abartılıdır?
- 19.109 Bir bilim kurgu romanında, bir nükleer mühendis döteryum-döteryum çekirdek birleşmesi ile çalışan bir otomobil tasarladı. Belirli bir sürede, araba 0.2 gram döteryum yakıtı tüketti. Bu kadar döteryum yakıtının oluşturduğu enerjiyi karşılamak için kaç galon(1 galon = 3.78 L) benzin yakmak gerekecekti? (benzinin enerji içeriği için gerekli bilgi: bkz. Problem 17.73).
- 19.110 Japonya-Fukushima'da 2011 yılında olduğu gibi, bir nükleer reaktör arızalandığında çevreye yayılan radyoaktif madde sızıntısı, nükleer santraldeki hidrojen gazının sebep olduğu patlamalarla daha da kötü bir durum oluşturur. Hidrojen patlamasına neyin sebep olduğunu açıklayınız. (Faydalı bilgi: nükleer yakıt çubukları zirkonyum alaşımı tüplerde tutulmaktadır).

## Alıştırmaların Cevapları

- 19.1  $^{78}_{34}\text{Se}$ . 19.2  $2.63 \times 10^{-10}\text{ J}$ ;  $1.26 \times 10^{-12}\text{ J/nükleon}$   
 19.3  $^{106}_{46}\text{Pd} + ^4_2\alpha \longrightarrow ^{109}_{47}\text{Ag} + ^1_1\text{p}$ .



## Yirminci Yüzyılın Sanat Kalpazanlığı

Yapılan teknik analizlere bakıldığında Han van Meegeren şu ana kadar karşılaşılan bir kaç ilginç kalpazandan biri olmalıdır. Meegeren, 1945 yılında Hollandalı sanatçı Jan Vermeer'in ( 1632-1675 ) bir tablosunu Nazi Almanyası'na satmak suçlamasıyla Hollanda polisi tarafından yakalandı. Bu ölüm cezasını gerektiren bir suçtu. Van Meegeren, sadece bu tabloyu değil, diğer Vermeer tablolarını da taklit ettiğini savındı.

Van Meegeren suçsuzluğunu ispatlamak ve yeteneklerini göstermek amacıyla, Hollandalı sanatçının bir başka Vermeer eseri olan İsa ve Emmaus havarileri tablosunun sahtesini yaptı. Bu sayede düşmanla işbirliği yapmak suçundan beraat etti, fakat sahtekârlıktan ceza aldı. Aldığı bir yıllık hapis cezası dolmadan bir kalp krizi sonucu öldü. Van Meegeren'in ölümünden sonraki 20 yıl, sanatta uzman kişilerce, sözde onun eserlerinden biri olan İsa ve havarilerinin gerçek olup olmadığı tartışıldı. Bu gizem 1968 yılında bir radyokimyasal teknik kullanılarak çözüldü.

Yüzyıllar boyunca sanatçılar, beyaz kurşunu yani kurşun hidroksi karbonat [ $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ ] isimli pigmenti kullanmışlardır. Bu bileşikteki kurşun metali, galenit ( $PbS$ ) olarak adlandırılan bir cevherden elde edilir. Bu cevher aynı zamanda uranyum ve parçalanma ürünlerini radyoaktif bir dengede içerir. Radyoaktif dengeden kasıt, parçalanma serisindeki belirli bir izotopun azalma hızına eşit miktarda bir önce gelenden oluştuğu ve dolayısıyla izotopun derişiminin ve radyoaktivitesin değişmeden kaldığıdır. Ancak bu radyoaktif denge, cevherden kurşunun kimyasal olarak ekstraksiyonu ile bozulur. Bu süreçte, uranyumun bozunma serisindeki iki izotop özellikle önemlidir. Bunlar  $^{226}Ra$  ( $t_1 = 1600$  yıl) ve  $^{210}Pb$  ( $t_1 = 21$  yıl) izotoplarıdır (Bkz. Çizelde 19.3). Cevherden kurşun çıkarma sırasında  $^{226}Ra$ 'nın büyük çoğunluğu uzaklaştırılır. Ancak  $^{210}Pb$  en sonunda kurşunun kararlı izotopu olan beyaz kurşundaki  $^{206}Pb$  ile sonlanır. Artık daha uzun ömürlü olan atası  $^{226}Ra$  tarafından desteklenmeyen  $^{210}Pb$  yerine yenisi oluşmadan bozunmaya başlar. Bu işlem, ayrıştırma sırasında kalan çok az miktardaki  $^{226}Ra$  ile aktif  $^{210}Pb$  arasında bir kez daha denge kurulana kadar devam eder. Ekstraksiyondan sonra numunedeki  $^{210}Pb$ 'un  $^{226}Ra$ 'ya oranının 100:1 olduğu varsayılırsa,  $^{210}Pb$  için yeniden bir radyoaktif dengenin kurulması 270 yıl sürecektir.

Eğer Vermeer *Emmaus* tablosunu on yedinci yüzyılın ortalarında yapmış olsaydı, beyaz kurşun pigmentindeki radyoaktif denge 1960 yılına kadar kurulacaktı. Ama durum böyle değildi. Sonuç olarak, radyokimyasal analizler tabloda kullanılan boyanın 100 yıldan daha eski olmadığını göstermiştir. Buna göre, tablo Vermeer'in eseri olamazdı.

## Kimyasal İpuçları

1.  $^{226}Ra$ 'nın  $^{210}Pb$ 'a radyoaktif bozunma eşitliğini yazınız.
2. Aşağıdaki ardışık bozunma serisini göz önüne alınız:





"İsa ve Emmaus havarileri" Han van Meegeren'e atfedilen bir resim.

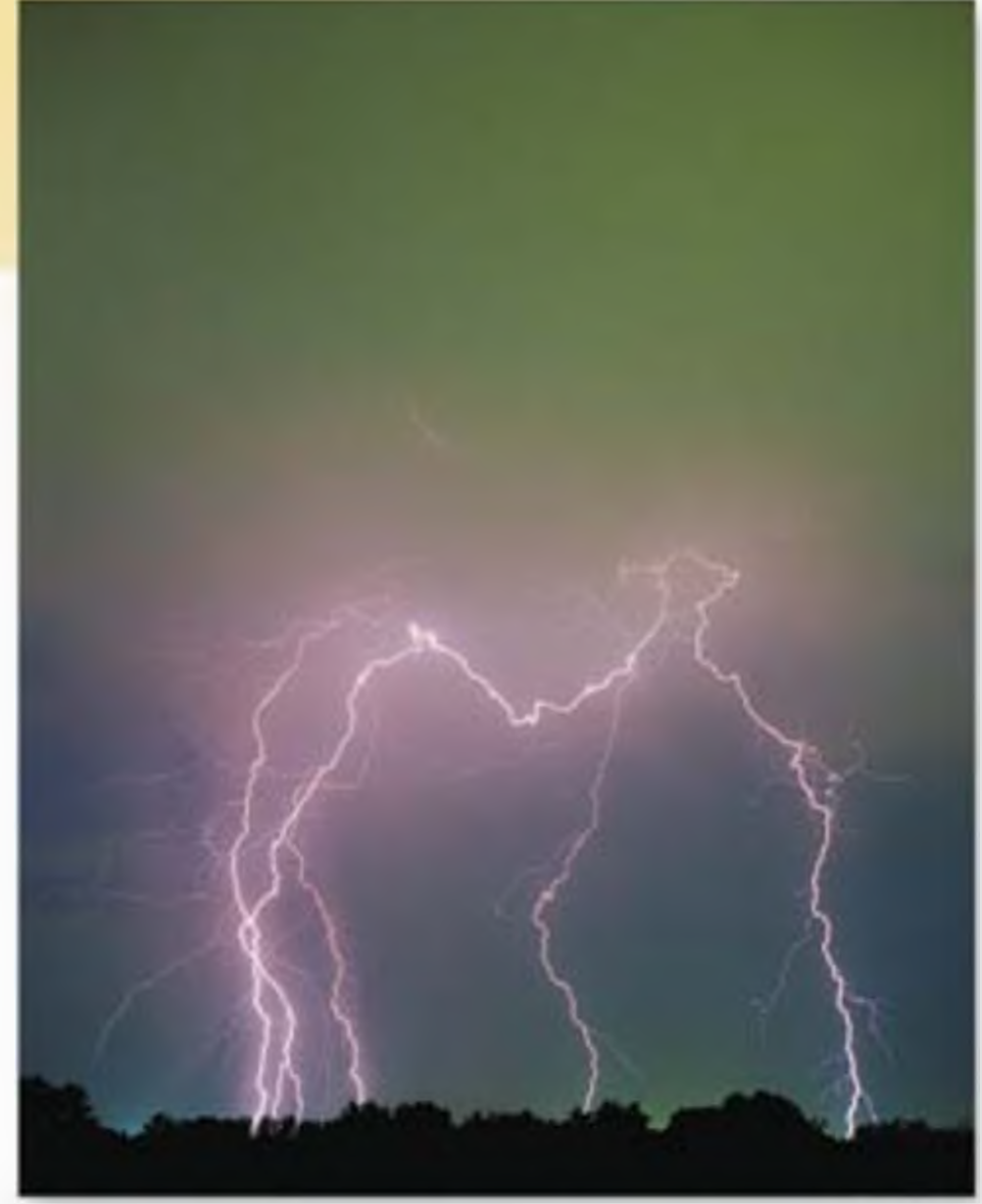
Burada A ve B radyoaktif izotoplar olup, C kararlı bir izotoptur. A'nın yarı ömrü B'nin yarı ömrünün 100 katı olarak verildiğine göre, *aynı* grafik üzerinde tüm türlerin derişime karşı zaman grafiklerini çiziniz. Eğer başlangıçta sadece A olsaydı, hangi tür radyoaktif dengeye ulaşacaktı?

3. 1968 yılında Emmaus'dan alınan beyaz kurşun boyasındaki  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{226}\text{Ra}$ 'nın radyoaktif bozunma hızları sırasıyla 8.5 ve 0.8 dpm/g ölçülmüştür(dpm/g= gram başına dakikadaki parçalanma). (a) 1660 ile 1968 yılları arasında  $^{210}\text{Pb}$ 'un kaç yarı ömrü geçmiştir? Emmaus'u Vermeer boyasaydı, 1660'daki  $^{210}\text{Pb}$ 'un radyoaktif bozunma hızı ne olacaktı? Bu bozunma hızını mantıklılık açısından yorumlayınız.
4. van Meegeren sahte resminin otantik görünmesi için, eski resimlerin tuvallerini tekrar kullanmıştır. Resimlerde çatlak oluşturarak onları eski bir çalışmaymış gibi göstermek için, van Meegeren resimlerinden birini onların üzerinde silindir gibi gezdirmiştir. Onun yaptığı resimlerin X- ışını incelemeleri, sadece resmin alt yüzeyini değil, onların içerisindeki çatlakları da göstermektedir. Bu bulgu, bilim insanlarına resmin üzerindeki boyanın son zamanlara ait olduğunu nasıl göstermiştir?



# Bölüm 20

## Atmosfer Kimyası



Şimşek çakması atmosferdeki azot ve oksijenin azot okside dönüşmesine neden olur ve azot oksit sonunda nitratlara dönüştürülür.

### Bölüm Başlıkları

- 20.1 Dünyanın Atmosferi
- 20.2 Atmosferin Dış Tabakalarındaki Olaylar
- 20.3 Stratosferde Ozonun Azalışı
- 20.4 Volkanlar
- 20.5 Sera Etkisi
- 20.6 Asit Yağmuru
- 20.7 Fotokimyasal Duman
- 20.8 Evsel Kirlilik

### Toplu Bakış

- Dünya atmosferinin katmanlarını ve bileşenlerini inceleyerek başlayacağız. (20.1)
- Daha sonra atmosferin dış tabakalarında doğal bir olay olan kuzey ışıklarını ve yapay bir olay olan uzay araçlarının parıldamasını inceleyeceğiz. (20.2)
- Sonra stratosferdeki ozonun azalışını, bu azalışın olumsuz etkilerini ve ilerlemesini yavaşlatma yollarını inceleyeceğiz. (20.3)
- Troposferdeki olaylara odaklanarak, volkanik patlamaları inceleyeceğiz. (20.4)
- Sera gazlarının nedeni ve etkilerini, karbon dioksit ve diğer zararlı gazların yayılmasını azaltma yollarını inceleyeceğiz. (20.5)
- Asit yağmurlarının çoğunlukla fosil yakıtlarının yakılmasıyla ve metal sülfidlerin kavrulmasıyla gerçekleşen insan aktivitelerinden kaynaklandığını göreceğiz. Bunun için, kükürt dioksit ve azot oksit üretiminin azaltılması yollarını tartışacağız. (20.6)
- Diğer bir insan-kaynaklı kirlilik ise duman oluşumudur. Bu, otomobillerin yoğun olarak kullanılmasından kaynaklanır. Duman oluşumunun mekanizmasını ve kirliliği azaltma yollarını inceleyeceğiz. (20.7)
- Son olarak evsel kirliliğe örnek oluşturan radon, karbon dioksit, karbon monoksit ve formaldehit gibi bazı kirlilikleri inceleyeceğiz. (20.8)

**D**aha önce kimyanın bazı temel tanımlarını ve gazların, sıvıların, katıların veya çözeltilerin özelliklerini inceledik. Kimyasal bağları ve moleküller arası kuvvetleri inceledik. Kimyasal kinetik ve kimyasal denge kavramlarının kimyasal tepkimeleri anlamada nasıl yardımcı olduğunu gördük. Bu bölümde, öğrendiğimiz bu bilgileri oldukça önemli bir sistem olan atmosferin incelenmesi için kullanmak yerinde olacaktır. Dünya atmosferi bileşenleri bakımından oldukça basit olmasına rağmen, kimyası oldukça karışıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Atmosferimizde gerçekleşen kimyasal olaylar güneş enerjisi ile uyarılmakta, ancak dünya üzerindeki doğal olaylar ve insan aktiviteleri ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir.

Bu bölümde atmosferin yapısı ve bileşimini, orada gerçekleşen bazı kimyasal olaylarla birlikte tartışacağız. Buna ek olarak, hava kirliliğine neden olan ana etkenler ve bu etkenlerin gelecekteki kontrol yolları incelenecektir.

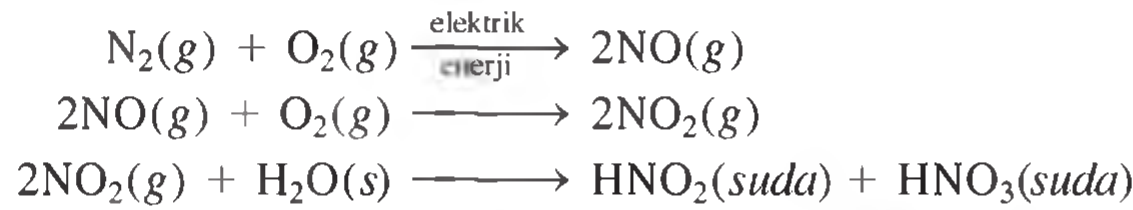
## 20.1 Dünyanın Atmosferi

Dünya, güneş sistemimizdeki gezegenler arasında kimyasal olarak aktif ve oksijence zengin bir atmosfere sahip olan tek gezegendir. Örneğin Mars, yaklaşık %90 oranında karbon dioksit içeren oldukça ince bir atmosfere sahiptir. Diğer tarafta Jüpiter katı yüzeye sahip değildir; %90 hidrojen, %9 helyum ve %1 diğer maddelerden oluşur.

Genel olarak dünya atmosferinin 3 ile 4 milyar yıl öncesinde ana bileşenlerinin amonyak, metan ve sudan oluştuğuna inanılmaktadır. Eğer varsa da çok az serbest oksijen vardı. Güneşteki ultraviyole(UV) ışınlar büyük ihtimalle dünya atmosferini delerek dünya yüzeyine ulaşmış ve steril bir yüzey oluşturmuşlardı. Bununla beraber, aynı UV ışınları, kimyasal tepkimeleri uyararak (belkide yüzeyin altında) Dünyada yaşamın oluşmasına neden olmuş olabilir. İlkel organizmalar volkanik aktivitelerce üretilen karbon dioksiti güneş enerjisi yardımıyla parçalayarak karbon elde eder. Bu karbonu kendi hücrelerinde kullanırlar. *Fotosentez* olarak adlandırılan bu sürecin ana yan ürünü oksijendir. Oksijenin diğer önemli bir kaynağı UV ışığı yardımıyla su buharlarının *foto bozunması*dır. Zaman içerisinde amonyak ve metan gibi aktif gazlar çoğunlukla yok oldular. Günümüzde atmosfer çoğunlukla oksijen ve azot gazlarını içerir. Biri reaktif (oksijen) ve bir diğeri reaktif olmayan (azot) bu gazların atmosferdeki derişimleri çoğunlukla biyolojik süreçlerce belirlenir.

Çizelge 20.1 deniz seviyesindeki kuru havanın bileşimini göstermektedir. Atmosferin toplam kütlesi yaklaşık  $5,3 \times 10^{18}$  kg'dır. Suyun havadaki derişimi bölgeden bölgeye önemli oranda farklılık gösterdiğinden, suya çizelgede yer verilmemiştir.

Doğada azot çevriminin içerdiği ana süreçler, Şekil 20.1'de gösterilmektedir. Moleküler azot yaptığı üçlü bağ sayesinde kararlı bir moleküldür. Bununla beraber, *moleküler azotun azot bileşiklerine dönüşümü olarak tanımlanan*, biyolojik ve endüstriyel *azot bağlama* aracılığıyla, atmosferik azot gazı algler ve bitkilerce kullanılabilir uygun türler olan nitratlara ve diğer bileşiklere dönüştürülür. Azot gazından nitratları oluşturan diğer önemli bir mekanizma ise şimşek çakmasıdır. Buradaki tepkime basamakları şöyledir:



Bu yolla yıllık olarak yaklaşık 30 milyon ton  $\text{HNO}_3$  üretilir. Nitrik asit toprakta nitrat tuzlarına dönüştürülür. Bu besin tuzları bitkiler tarafından alınır ve sonunda hayvanlar tarafından yendiğinde sindirilir. Hayvanlar bitkilerden elde ettikleri bu besin tuzlarını protein ve diğer gerekli biyomolekülleri yapmada kullanırlar. Denitrifikasyon işlemi ise, azot bağlama süreci tersine çevrilerek çevrim tamamlanır. Örneğin, bazı oksijensiz (anaerobik) solunum yapan organizmalar, hayvansal atıkları veya ölü bitkiler ile ölü hayvanları parçalayarak nitratlardan serbest azot moleküllerini üretirler.

Küresel oksijen çevriminin ana basamakları Çizelge 20.2'de gösterilmiştir. Oksijen oldukça farklı kimyasal yapılarda yer aldığından, bu çevrim karmaşık görünmektedir.

**Çizelge 20.1**

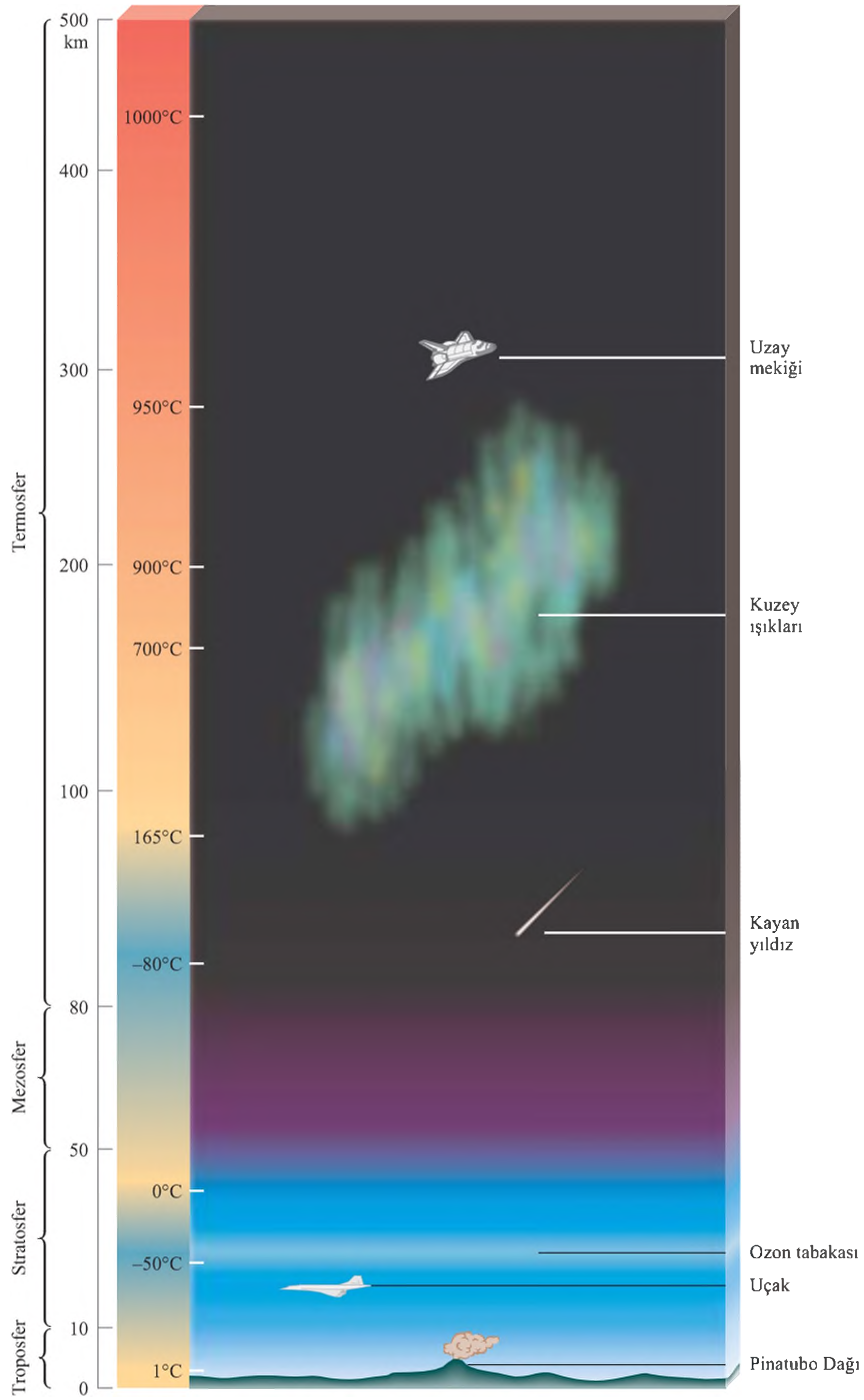
**Deniz Seviyesindeki Kuru Havanın Bileşimi**

Gaz	Bileşen (% hacim)
$\text{N}_2$	78,03
$\text{O}_2$	20,99
Ar	0,94
$\text{CO}_2$	0,033
Ne	0,0015
He	0,000524
Kr	0,00014
Xe	0,000006









**Şekil 20.3** Dünya atmosferinin katmanları. Yükseldikçe sıcaklıktaki değişimlere dikkat ediniz. Burada gösterilen olayların çoğu bölüm içerisinde tartışılmıştır.

Atmosferdeki oksijen, solunum yoluyla ve çeşitli endüstriyel işlemlerle (çoğunlukla yanma) karbon dioksit'e dönüştürülerek tüketilmektedir. Moleküler oksijenin karbon dioksit ve sudan tekrar üretildiği ana mekanizma ise fotosentezdir.

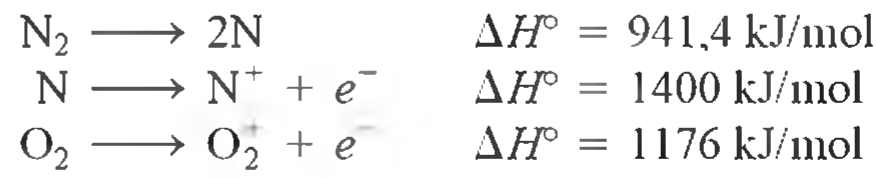
Atmosferdeki oksijen, solunum yoluyla ve çeşitli endüstriyel işlemlerle (çoğunlukla yanma) karbon dioksit'e dönüştürülerek tüketilmektedir. Moleküler oksijenin kar-



bon dioksit ve sudan tekrar üretildiği ana mekanizma ise fotosentezdir. Atmosfer bilim insanlarınınca sıcaklık değişimleri ve bileşenlerine göre çok farklı tabakalara ayrılır (Şekil 20.3). Normalde görebildiğimiz olaylar düşünüldüğünde, en aktif bölge **troposfer** olup bu katman *toplam havanın yaklaşık %80'ini ve atmosferdeki su buharının neredeyse tamamını içerir*. Troposfer atmosferin en ince tabakasıdır (10 km) ancak yağmur, şimşek çakması, fırtına gibi bütün önemli hava olaylarının gerçekleştiği yerdir. Bu bölgede sıcaklık yükseklikle hemen hemen doğru orantılı olarak azalır.

*Troposferin üstü azot, oksijen ve ozon içeren stratosferdir*. Stratosferdeki hava sıcaklığı yükseklikle artar. Bu ılıman etki güneşten elde edilen UV ışınmasının tetiklediği ekzotermik tepkimelerin bir sonucudur (Bölüm 20.3'te tartışılacaktır). Bu tepkime dizisinin bir ürünü, az sonra göreceğimiz zararlı UV dalgalarının dünya yüzeyine ulaşmasını engelleme görevi gören ozondur ( $O_3$ ).

**Mezosfer stratosferin üzerindedir**. Burada ozon ve diğer gazların derişimi düşüktür ve yükseklik artıkça sıcaklık azalır. **Termosfer** ya da **iyonosfer**, *atmosferin en üst tabakasıdır*. Bu bölgedeki sıcaklık artışı; güneşten gelen elektron ve proton gibi enerji yüklü taneciklerin moleküler oksijen, azot ve atomik türleri bombardıman etmesi sonucu oluşur. Bununla ilgili bazı tepkimeler şunlardır:



Tersi işlemlerde bu tepkimeler eşdeğer miktarda enerjiyi çoğunlukla ısı olarak salıverir. İyonlaşmış parçacıklar radyo dalgalarının dünyaya doğru geri yansımından sorumludurlar.

## 20.2 Atmosferin Dış Tabakalarındaki Olaylar

Bu bölümde, atmosferin dış bölgelerinde meydana gelen baş döndürücü iki olayı tartışacağız. Biri doğal olaydır. Diğeri ise insanın uzay yolculuğu merakının bir yan ürünüdür.

### Kuzey ve Güney Işıkları

Güneş yüzeyindeki şiddetli patlamalar, *güneş patlamaları* olarak adlandırılır. Bu patlamalar sayısız elektron ve protonun uzaya salıverilmesi ile sonuçlanır. Bu tanecikler radyo iletişimini bozarlar ve ayrıca bizlere *kutup ışıkları* (Şekil 20.4) olarak bilinen görkemli semavi ışık gösterileri sunarlar. Bu elektronlar ve protonlar dünyanın üst atmosferindeki molekül ve atomlarla çarpışarak, onların iyonlaşmasına ve elektrikçe uyarılmalarına neden olurlar. Sonunda uyarılmış moleküller ve atomlar ışık salınımı yaparak temel hallerine döner. Örneğin, uyarılmış bir oksijen atomu dalga boyu 558 nm (yeşil) ve dalga boyları 630 nm ve 636 nm (kırmızı) arasında değişen ışınlar yapar.



Yukarıdaki yıldız işareti elektrikçe uyarılmış bir türü ve  $h\nu$  ise salınan fotonu (bkz. Bölüm 7.2) gösterir. Benzer biçimde, kutup ışıklarında sıklıkla gözlenen mavi ve mor renkler iyonize azot molekülündeki geçişler sonucu oluşur:



Bu geçişte dalga boyları 391 ve 470 nm aralığına düşmektedir.



**Şekil 20.4** Kuzey kutup ışıkları olarak adlandırılan ışım.

Güneşten saçılan proton ve elektron demeti Dünya'nın manyetik alanı tarafından yönlendirilir ve bunun sonucunda kutup ışıklarının çoğu Kuzey ve Güney kutupları merkez olmak üzere yaklaşık 2000 km çapında simit şeklindeki bölgeler oluşturarak meydana gelir. Bu ışık olaylarına kuzey yarımkürede *kuzey ışıkları* adı verilir. Güney yarımkürede ise *kuzey ışıkları* olarak adlandırılır. Bazen güneşten saçılan bu taneciklerin sayısı o kadar çoktur ki, bu durumda kutup ışıkları Dünyanın diğer bölgelerinden bile görülebilir.

### Örnek 20.1

O<sub>2</sub>'nin bağ enerjisi 498,7 kJ/mol'dür. Bir O<sub>2</sub> molekülünün ayrışmasına neden olabilecek fotonun maksimum dalga boyunu (nm) hesaplayınız?

**İzlenecek Yol** Bir O=O bağının kırılmasına neden olabilecek bir fotonun dalga boyunun hesaplanması isteniyor. Bu yüzden bir oksijen molekülünün bağ enerjisini bilmemiz gerekir. O<sub>2</sub>'nin bağ enerjisi soruda kJ/mol biriminde verilmektedir. Ancak biz bu birim J/molekül olarak çevirmeliyiz. Bir O<sub>2</sub> bağının enerjisini bildiğimizde, bir O<sub>2</sub> molekülünü ayırtmak için gerekli olan maksimum frekans ve maksimum dalga boyunu hesaplayabiliriz. Birim çevirme basamakları şöyledir:

kJ/mol → J/molekül → fotonun frekansı → fotonun dalga boyu

**Çözüm** İlk olarak O=O bağını kırmak için gerekli enerji hesaplanır:

$$\frac{498,7 \times 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ molekül}} = 8,281 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molekül}}$$

Bir fotonun enerjisi  $E = h\nu$  [Eşitlik (7.2)] ile verilir. Böylece,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E}{h} = \frac{8,281 \times 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &= 1,25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(Devamı)

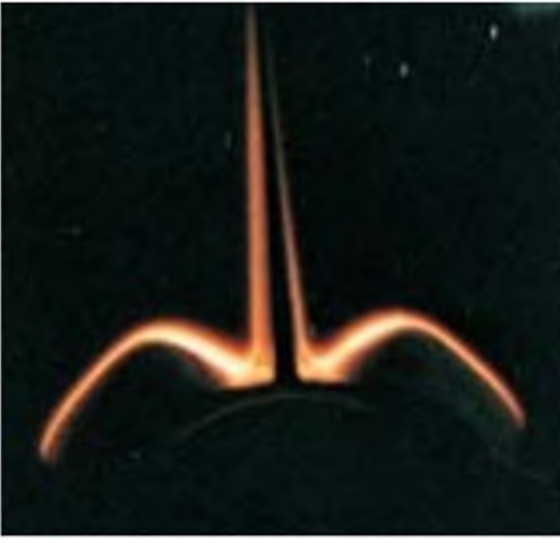
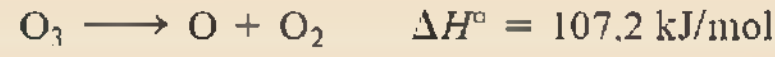


Sonuçta fotonun dalga boyu,  $\lambda = c/\nu$  [bkz. Eşitlik (7.1)] formülü ile aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\lambda = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1,25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 2,40 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm}$$

**Yorum** Esasen 240 nm veya daha kısa olan dalga boyundaki herhangi bir foton  $\text{O}_2$  molekülünü ayrıştırabilir.

**Alıştırma** Bir  $\text{O}_3$  molekülünü ayrıştırmak için gerekli olan fotonun dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız:



**Şekil 20.5** Bir uzay gemisinin içinden görüntülenen parlayan kuyruk kısmının görünümü.

### Uzay Mekiklerinin Gizemli Parlaması

Son birkaç yıldır bilim insanlarını şaşırtan gökyüzündeki ışık gösterisi, Dünya yörüngesine dönen insan yapımı uzay mekikleri tarafından üretilmektedir. 1983 yılında, astronotlar ilk olarak Dünyanın yaklaşık 300 km üzerindeki yükseklikte uzay mekiklerinin dış yüzeyinde esrarengiz turuncu renkli bir parlama fark ettiler(Şekil 20.5). Genellikle koniyucu silika ısı döşemelerden ve diğer yüzey materyallerinden 10 cm uzayan ışık, en fazla geminin hareket yönü doğrultusundaki kısımları üzerinde belirginleşmiştir. Bu gerçek, bilim insanlarını, atmosferdeki oksijen atomları ile hızla hareket eden uzay mekiğinin çarpışarak turuncu ışığı oluşturduğu yorumlarını geliştirmelerine neden oldu. Bu parlamanın spektroskopik ölçümleri ile laboratuvar testleri, azot monoksit ( $\text{NO}$ ) ve azot dioksit ( $\text{NO}_2$ ) moleküllerinin de bu olayda rol oynadıklarını ortaya koydu. Buna göre, oksijen atomlarının geminin yüzeyine adsorbe (bağlı) olan azot oksit molekülleri ile etkileşerek, elektronik olarak uyarılan azot dioksiti oluşturduğuna inanılmaktadır:



$\text{NO}_2^*$  uzay aracının yüzeyinden ayrıldıkça, dalga boyu 680 nm (turuncu) olan fotonları yaymaktadır:



Bu açıklamaya destek, 1991 yılında farkında olmadan *Discovery* mekiğinden geldi. Astronotlarca yapılan bu olaydan bağımsız bir deneyde, kargo kısmından aralarında karbon dioksit, neon, ksenon ve azot oksidinde olduğu çeşitli gazlar serbest bırakıldı. Bir anda bırakılan bu gazlar mekiğin kuyruk yüzeyine dağıldılar. Azot monoksit normal mekik parlaması şiddetinin önemli ölçüde artmasına neden oldu, fakat diğer gazların herhangi bir etkisi görülmedi.

Peki, uzay araçlarının dış yüzeyindeki azot oksitlerin kaynağı nedir? Bilim insanları, bunun bir kısmının uzay araçlarının roketleri tarafından uzaklaştırılan egzoz gazlarından geldiğine ve diğer bir kısmının ise çevre atmosferlerinde mevcut olduğuna inanılmaktadır. Mekik parlaması araca zarar vermemekte, ancak uzay mekiği tarafından çok uzaklardaki gök cisimlerini incelemek için yapılan spektroskopik ölçümlerde bozucu girişim etkisi göstermektedir.

### 20.3 Stratosferde Ozonun Azalışı

Daha önce belirtildiği gibi, stratosferdeki ozon güneş tarafından salınan UV ışınlarının Dünya yüzeyine erişmesini engeller. Bu bölgedeki ozon oluşumu 240 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip güneş ışınlarının oksijen moleküllerinin *foto ayrışması* ile başlar:



Fotoayırma, ışık enerjisiyle kimyasal bağların kırılması olayıdır.

Oldukça reaktif olan O atomları oksijen molekülü ile birleşerek aşağıdaki şekilde ozonu oluşturur:



Burada M simgesi  $N_2$  gibi inert bir moleküldür. M'nin bu ekzotermik tepkimedeki görevi açığa çıkan enerjinin bir kısmını soğutmak ve  $O_3$  molekülünün kendiliğinden bozunmasını önlemektir. M tarafından soğutulmayan enerji ise ısı olarak açığa çıkar. (M molekülleri kendileri de uyarıldığında çevreye daha fazla ısı salını). Ayrıca, ozonun kendisinde dalga boyu 200 nm ile 300 nm arasındaki UV ışığını soğurur:

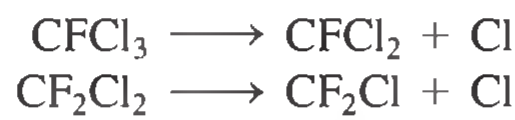


Bu süreç eşitlik (20.2)'de gösterildiği gibi O ve  $O_2$  birleşerek tekrar  $O_3$  oluşturmak üzere devam eder, stratosferi daha fazla ısıtır.

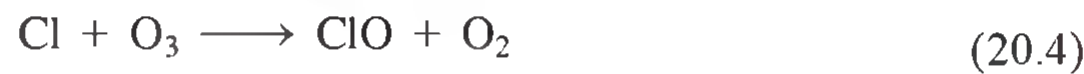
Eğer stratosferdeki bütün ozon normal koşullarda(STP'de), Dünya yüzeyinde tek bir tabaka halinde sıkıştırılmış olsaydı, bu tabaka sadece yaklaşık 3 mm kalınlığında olurdu! Stratosferdeki ozon derişimi çok düşük olmasına rağmen, 200 ile 300 nm arasında [bkz. Eşitlik (20.3)] değişen güneş ışınlarını süzmek (soğutmak) için yeterlidir. Stratosferdeki ozon deri kanserine, genetik değişikliklere, tarla ürünlerinin bozunmasına ve bitki örtüsüne zarar veren UV ışınlarına karşı kalkan görevi görür.

Doğal yollarla ozonun üretimini ve tüketimini dinamik bir denge halinde olup bu yolla stratosferdeki ozonun derişimi sabit kalır. 1970'li yılların ortasından sonra bilim insanları ozon tabakası üzerinde bazı kloroflorokarbonların (CFC) zararlı etkileri konusunda endişe duymaya başladılar. Ticari isimleri genellikle Freonlar olarak bilinen CFC'lar ilk olarak 1930'lu yıllarda sentezlendi. Bunların yaygın olarak kullanıldıklarından bazıları;  $CFCl_3$  (Freon 11),  $CF_2Cl_2$  (Freon 12),  $C_2F_3Cl_3$  (Freon 113) ve  $C_2F_4Cl_2$  (Freon 114)'dür. Bu bileşikler kolay sıvılaştırılabilir, oldukça inert, zehirsiz, yanmaz ve uçucu olmaları nedeniyle buzdolaplarında ve klimalarda soğutucu olarak zehirli olan sülfür dioksit ( $SO_2$ ) ve amonyak ( $NH_3$ ) yerine kullanılmaktadırlar. CFC'lar büyük oranda, tek kullanımlık bardak, tabak gibi köpük ürünlerin imalatında, itici aerosol olarak sprelerde, çözücü olarak yeni lehimlenmiş elektronik devre kartlarının temizlenmesinde kullanılır(Şekil 20.6). Üretimin zirve yaptığı 1977 yılında, Amerika Birleşik Devletleri'nde yaklaşık  $1.5 \times 10^6$  ton CFC üretildi. Ticari ve endüstriyel kullanım için üretilen CFC'ların büyük bir kısmı sonuç olarak atmosfere bırakılmaktadır.

Oldukça inert olduklarından CFC'lar stratosfere kadar değişmeden yavaşça yayılırlar. Orada dalga boyları 175 ile 220 nm arasında değişen UV ışınları CFC'ların bozunmasına neden olur:



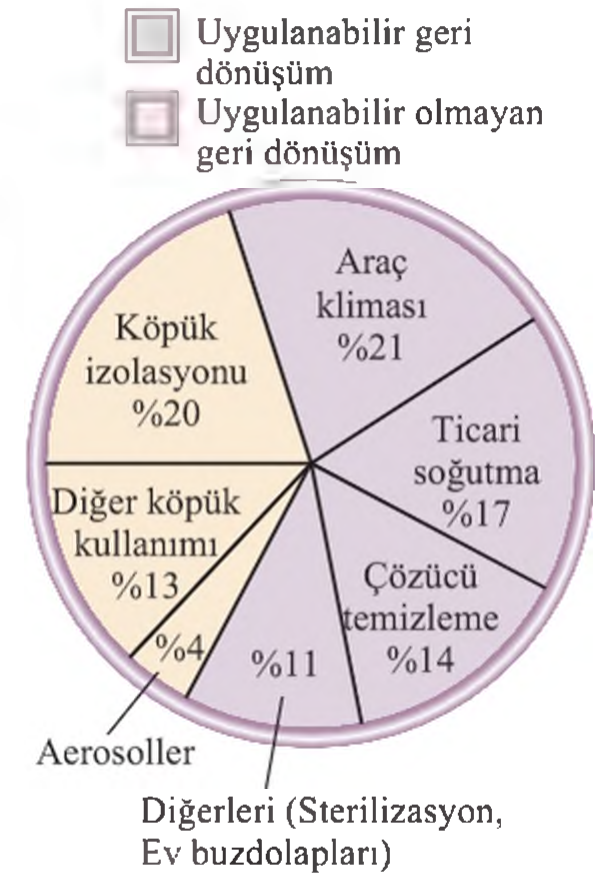
Oldukça reaktif olan klor atomları daha sonra aşağıdaki tepkimelere neden olur:



Sonuç olarak toplam tepkide [Eşitlikler (20.4) ve (20.5)'in toplamı] bir  $O_3$  molekülü stratosferden uzaklaştırılmış olur:



Eşitlik (20.5)'teki oksijen atomları daha önce açıklandığı gibi moleküler oksijen ve ozonun fotokimyasal bozunması ile sağlanır. Eşitlik (20.4) ve (20.5)'deki tepkime mekanizmasında gösterilen Cl'un tepkimede tükenmediğine ve aynı mekanizmada tekrar kullanılabilceğine, bu nedenle bir katalizör olarak işlev gördüğüne dikkat edi-



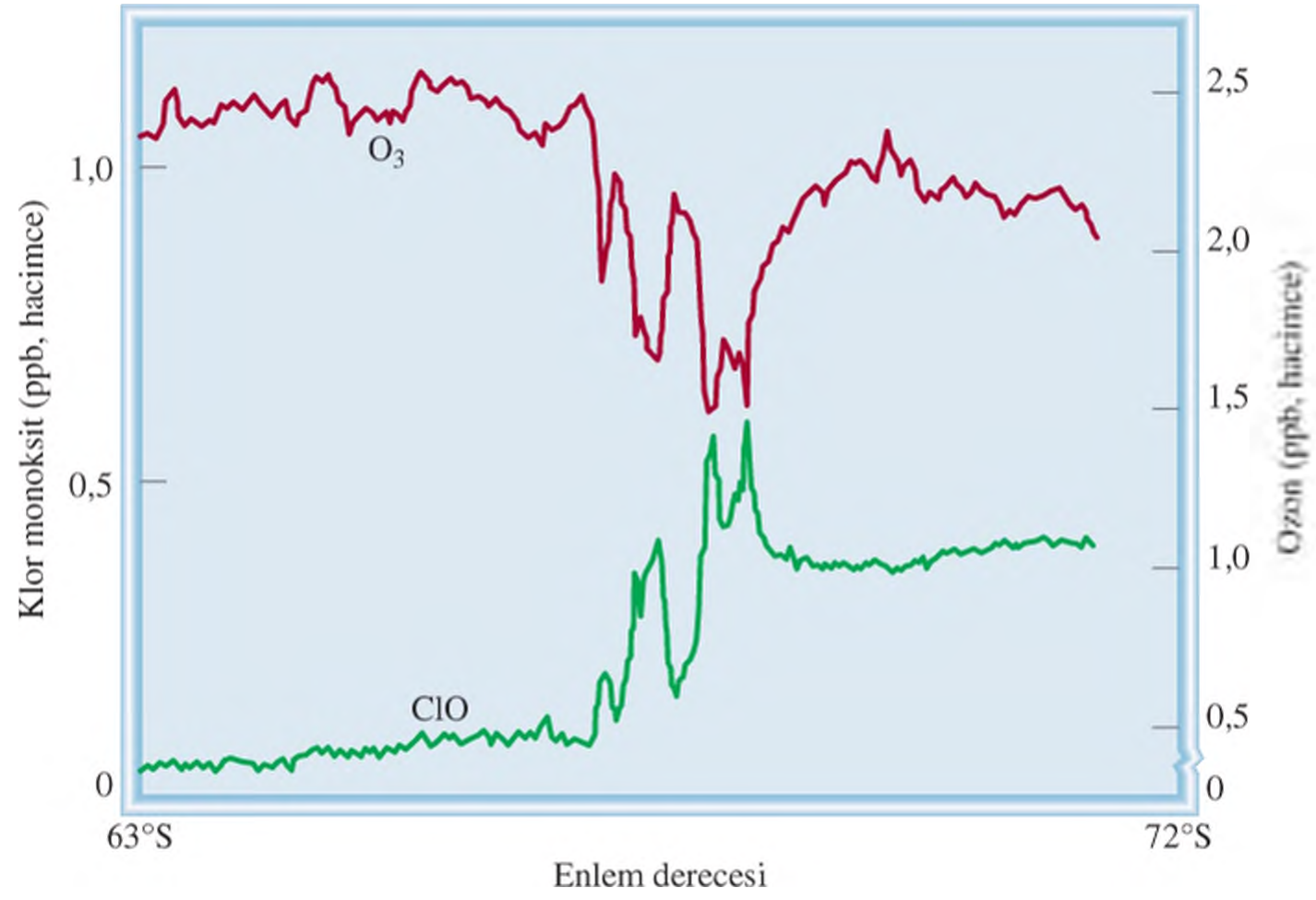
**Şekil 20.6** CFC'ların kullanımı. Birleşik Devletlerde 1978'den beri aerosol püskürtücülerin kullanımı yasaklanmıştır.

CFC'ların stratosfere ulaşması yıllar alabilir.

Cl homojen bir katalizatördür.

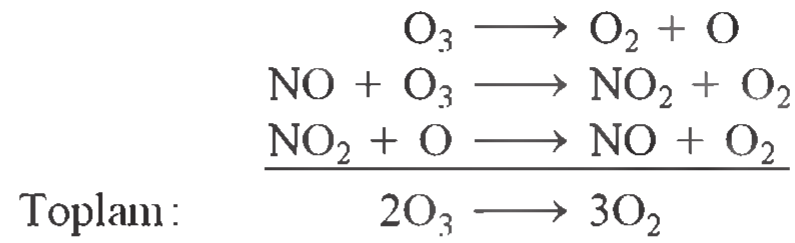


**Şekil 20.7** Enlemler ile ClO ve O<sub>3</sub> derişimindeki değişimler.

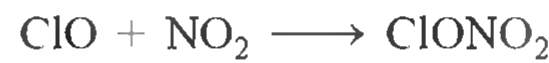


niz. Başka bir tepkimeyle uzaklaştırılmadan önce, bir tek Cl atomu 100000 kadar O<sub>3</sub> molekülünü yok edebilir. Burada ClO (klor monoksit) türü ara üründür, çünkü ilk basit adımda [Eşitlik (20.4)] üretilir ve ikinci adımda [Eşitlik (20.5)] tüketilir. Ozonun parçalanması için önerilen yukarıdaki mekanizma, son yıllarda stratosferde ClO'nun tespit edilmesi ile desteklenmiştir (Şekil 20.7). Anlaşıldığı üzere, O<sub>3</sub> derişimi ClO'nun yüksek oranlarda olduğu bölgelerde azalır.

Stratosferde bulunan ozonu parçalayabilen bir diğer grup, genelde NO<sub>x</sub> ile gösterilen (NO ve NO<sub>2</sub> gibi) azot oksit bileşikleridir. Bu bileşikler oldukça yüksekten uçan süpersonik uçakların egzoz gazlarından, Dünya üzerindeki insan kaynaklı veya doğal işlevlerden kaynaklanmaktadır. Güneşten gelen radyasyon aşağıda gösterildiği gibi önemli miktardaki diğer azot oksitleri, ozonun yıkımına katılan azot monoksite (NO) dönüştürür:



Burada, NO bir katalizör ve NO<sub>2</sub> bu ara üründür. Ayrıca, azot dioksit (NO<sub>2</sub>) klor monoksit ile tepkimeye girerek klor nitratı oluşturur:

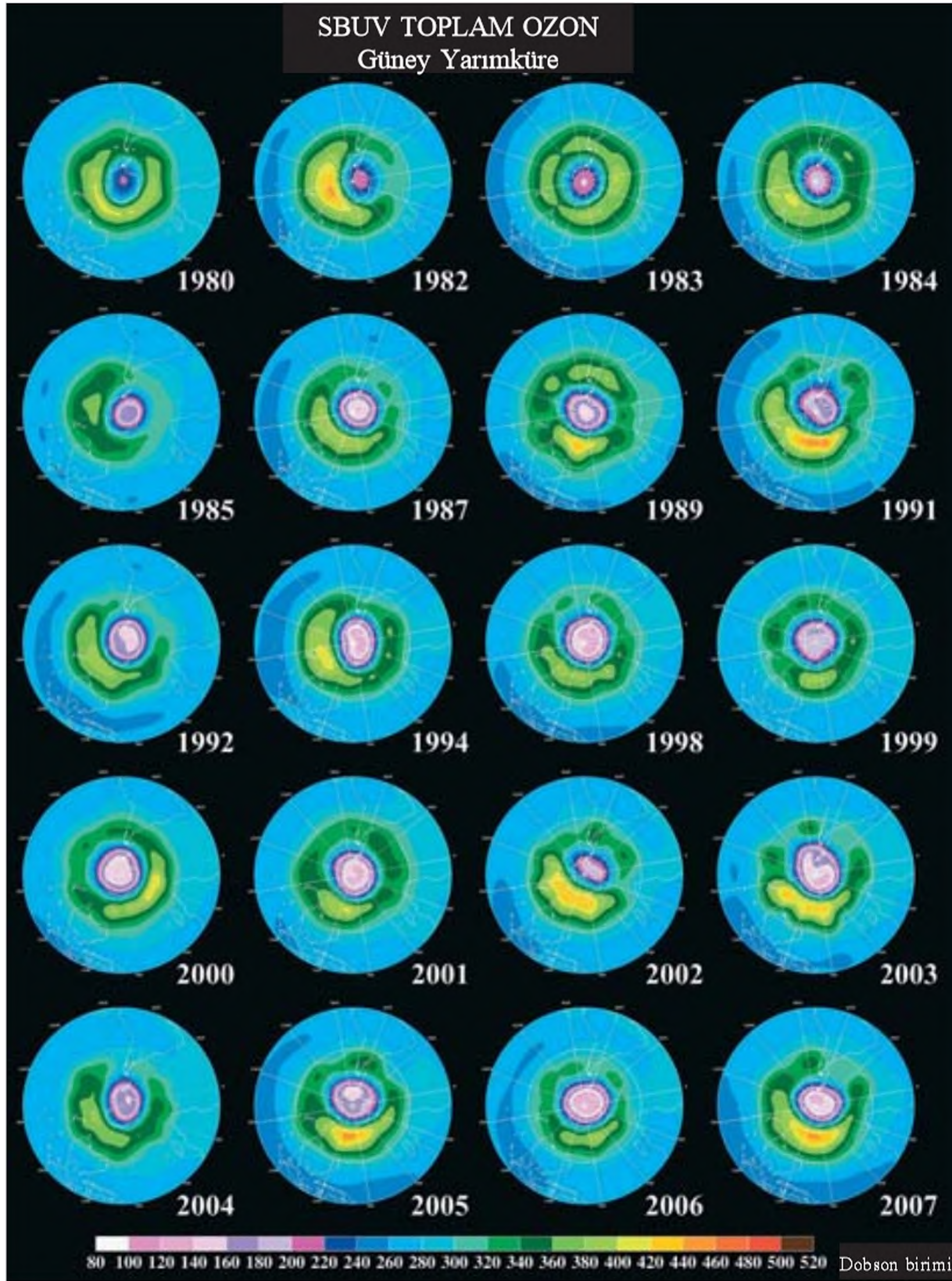


Klor nitrat oldukça karardır ve "klor havuzu" görevi görür. Klor havuzu, Kuzey ve Güney Kutupları üzerindeki stratosferde ozon azalmasında rol oynar.

### Kutuptaki Ozon Delikleri

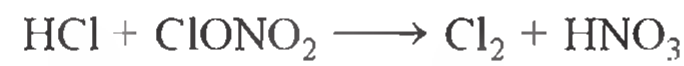
1980'li yılların ortasında kış sonuna doğru, Antarktika üzerindeki stratosferde ozonun %50 kadar incel­diği (Şekil 20.8) ve "Antarktik ozon deliği" oluştuğu ile ilgili kanıtlar toplanmaya başlandı. Stratosferde "kutup girdabı" olarak bilinen bir hava akımı kışın Antarktika'yı çevreler. Kutup geceleri boyunca, bu girdap içinde hapsedilen hava, son derece soğur. Bu durum, kutup stratosfer bulutları (PSCs) (Şekil 20.9) olarak bilinen



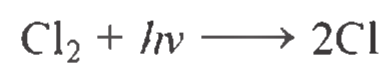


**Şekil 20.8** Son yıllarda, bilim insanları Güney kutbu üzerinde stratosferde ozon tabakasının incelmesini tespit ettiler. Yıllar içerisinde toplanan verilere göre hazırlanan bu haritada, ozonun azalışı mor renkte gösterilmiştir. (Kaynak: NASA/Goddard Uzay Uçuş Merkezi)

buz parçacıklarının oluşmasına neden olur. Heterojen bir katalizör olarak işlev gören PSC'ler, HCl (dünyadan yayılır) ve klor nitratı, daha reaktif klor moleküllerine dönüştüren tepkimelere bir yüzey sağlar:



İlkbaharda güneş ışıkları moleküler kloru klor atomlarına ayrıştırır,



ve önceden bahsedildiği gibi bu atomlar ozon moleküllerine saldırır.

Bu durum girdabın uzun sürmediği daha ılıman olan kutupsal bölgelerde çok ciddi değildir. Yapılan çalışmalar bu bölgelerdeki ozon tabakası azalmanın son 10 yılda %4



**Şekil 20.9** Buz kristalleri içeren kutup stratosferindeki bulutlar, Cl atomlarının oluşumunu katalizleyebilir ve ozonun parçalanmasına sebep olur.



ile %8 arasında olduğunu göstermiştir. Volkanik patlamalar, örneğin 1991 yılında Filipinlerdeki Pinatubu Yanardağı, büyük miktarlardaki toz parçacıklarını ve sülfürik asit aerosollerini (bkz. s. 549) atmosfere salmıştır. Bu parçacıklar Güney kutbundaki buz kristalleri gibi aynı katalitik etkiyi gösterebilmektedirler. Sonuçta, önümüzdeki birkaç yılda kutuplardaki bu deliğin daha fazla genişleyeceği tahmin edilmektedir.

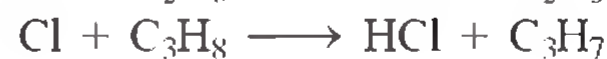
Stratosferdeki ozon kaybının ciddi etkileri düşünüldüğünde, bütün Dünyada ulusların CFC üretimlerini acilen azaltması veya tamamen durdurması gerektiği bildirilmiştir. Buna göre, 1978 yılında Birleşik Devletler saç spreyleri ve diğer püskürtücüde CFC kullanımını yasaklayan birkaç ülkeden biriydi. Uluslar arası bir sözleşme olan “Montreal Protokolü” sanayileşmiş ülkeler tarafından 1987 yılında imzalandı. Bu sözleşmeye göre, CFC üretiminin kısıtlanması ve 2000 yılına kadar bu maddelerin kullanımının tamamen durdurulması hedeflenmişti. Bu kapsamda bazı ilerlemeler kaydedilmekle beraber birçok ülke CFC’ların ülke ekonomileri açısından öneminden dolayı protokole uymamıştır. CFC’ların atmosfere yayılmalarını önlemede geri dönüşüm önemli bir destekleyici rol oynayabilir. Şekil 20.6’da gösterilen, kullanımdaki CFC miktarının yarısından fazlası geri kazanılabilir.

Etkili soğutucu özelliği taşıyan fakat ozon tabakasına zararlı olmayan CFC türevlerinin elde edilme yolları ile ilgili önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar içerisinde ümit verici bileşik, hidrokloroflorokarbon134a veya HCFC-134a(CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>) bileşiğidir. Bileşikteki hidrojen atomlarının varlığı onu atmosferin alt tabakalarında yükseltgenmeye karşı daha duyarlı yapar ve böylece bu gazlar stratosfere asla ulaşmaz. Troposferdeki hidroksil radikali bu tür CFC’larla tepkimeye girer:



Oluşan CHFCF<sub>3</sub> parçacıkları oksijenle tepkimeye girer ve sonuç olarak CO<sub>2</sub>, su ve hidrojen florüre dönüşür. Bunlarda yağmur sularınca uzaklaştırılır.

Bu CFC’ların atmosfere ulaştıkları açık olmamakla beraber, sonuçta Dünya üzerindeki yaşama yıkıcı etkileri olacaktır. Dolayısıyla ozon tabakası incelmesinin Cl atomları mevcudiyetinin düşürülmesi ile yavaşlatılabileceği mantıklı görünmektedir. Bu amaçla gerçekte bazı kimyacılar 50000 ton etan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) veya propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) gazını bir uçak filosuyla Güney kutbu üzerindeki atmosfere yayarak, ozon tabakasındaki deliğin onarılmasını önerdiler. Çünkü reaktif bir tür olan Cl atomu hidrokarbonlar ile aşağıdaki tepkimeleri verir:



Troposferde güneş ışınlarıyla, bir seri kompleks tepkime sonucunda OH radikalleri oluşur.

Bu tepkimelerin ürünleri ozon konsantrasyonunu etkilemeyecektir. Daha az gerçekçi olan bir diğer plan ise, büyük miktarlarda ozon üretmek ve üretilen bu ozonu uçaklarla stratosfere bırakarak ozon tabakasını yenilemektir. Teknik olarak bu çözüm uygulanabilir, fakat son derece pahalı olup pek çok ülkenin işbirliği yapmasını gerektirmektedir.

Yeryüzü atmosferinin daha dış bölgelerindeki kimyayı tartıştıktan sonra, Bölüm 20.4'den 20.8'in sonuna kadar bize yakın olan troposferdeki olaylara odaklanacağız.

## 20.4 Volkanlar

Dünyanın en olağanüstü doğal enerji gösterisi olan volkanik patlamalar yer kabuğunun büyük bir kısmının oluşumunda rol oynamıştır. Yerkabuğun hemen altındaki üst manto neredeyse bir eriyiktir. Bir yerkabuğu plakasının diğerinin altına hareketi ile üretilen az miktardaki bir ısı kayaların erimesini sağlar. Erimiş kaya *magma* olarak adlandırılır ve yüzeye yükselerek bazı volkanik patlamaları meydana getirir (Şekil 20.10).

Aktif haldeki volkan gazları, sıvıları ve katıları püskürtür. Atmosfere püskürtülen başlıca gazlar  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_2S$  ve su buharıdır. Havadaki kükürdün yaklaşık üçte ikisinin kaynağının volkanlar olduğu tahmin edilmektedir. En son 1980 yılında patlayan St. Helens Dağının yamaçlarındaki elementel kükürt yatakları gözle görülebilmektedir. Volkanlar tarafından dışarıya bırakılan hidrojen sülfür gazı, yüksek sıcaklıkta havada yükseltgenir:



$SO_2$ 'nin bir kısmı ise volkandan üretilen aşırı  $H_2S$  tarafından kükürt elementine ve suya indirgenir:



Geriye kalan  $SO_2$  atmosfere salınır ve atmosferde suyla birleşerek asit yağmurlarını oluşturur (bkz. Bölüm 20.6).

Volkanik patlamanın muazzam kuvveti, büyük miktardaki gaz kütlelerini stratosfere taşır. Orada,  $SO_2$  molekülü  $SO_3$  molekülüne yükseltgenir ve sonunda bir seri karmaşık mekanizmalarla sülfirik aside(aerosol) dönüştürülür. Bu aerosoller stratosferde ozon tabakasına zarar vermenin yanı sıra (bkz. s. 912) iklimi de etkileyebilir. Stratosfer yaşadığımız hava atmosferinin daha üzerinde olduğundan, aerosol bulutları genelde



Volkanik bir sahada kükürt tabakaları.



Şekil 20.10 Hawaii adasındaki bir volkanik patlama.



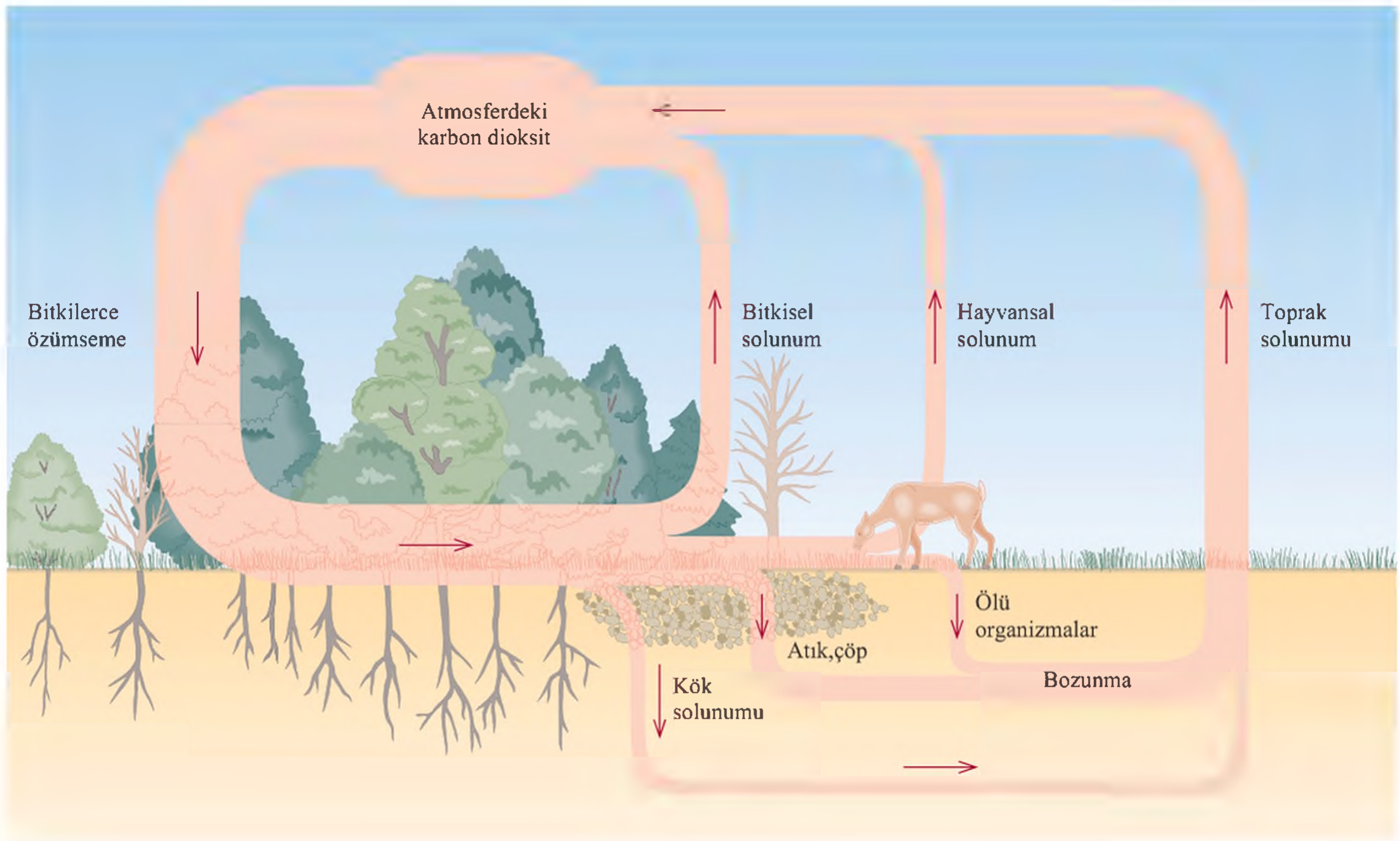
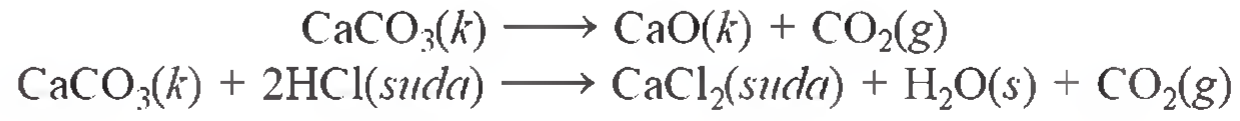
bir yıldan fazla asılı kalır ve güneş ışığını soğurarak yeryüzünde sıcaklığın düşmesine neden olurlar. Volkanik patlamaların sıklığına ve meydana geldiği bölgelere bağlı olduğundan, bu soğutma etkisi küresel değil yereldir.

## 20.5 Sera Etkisi

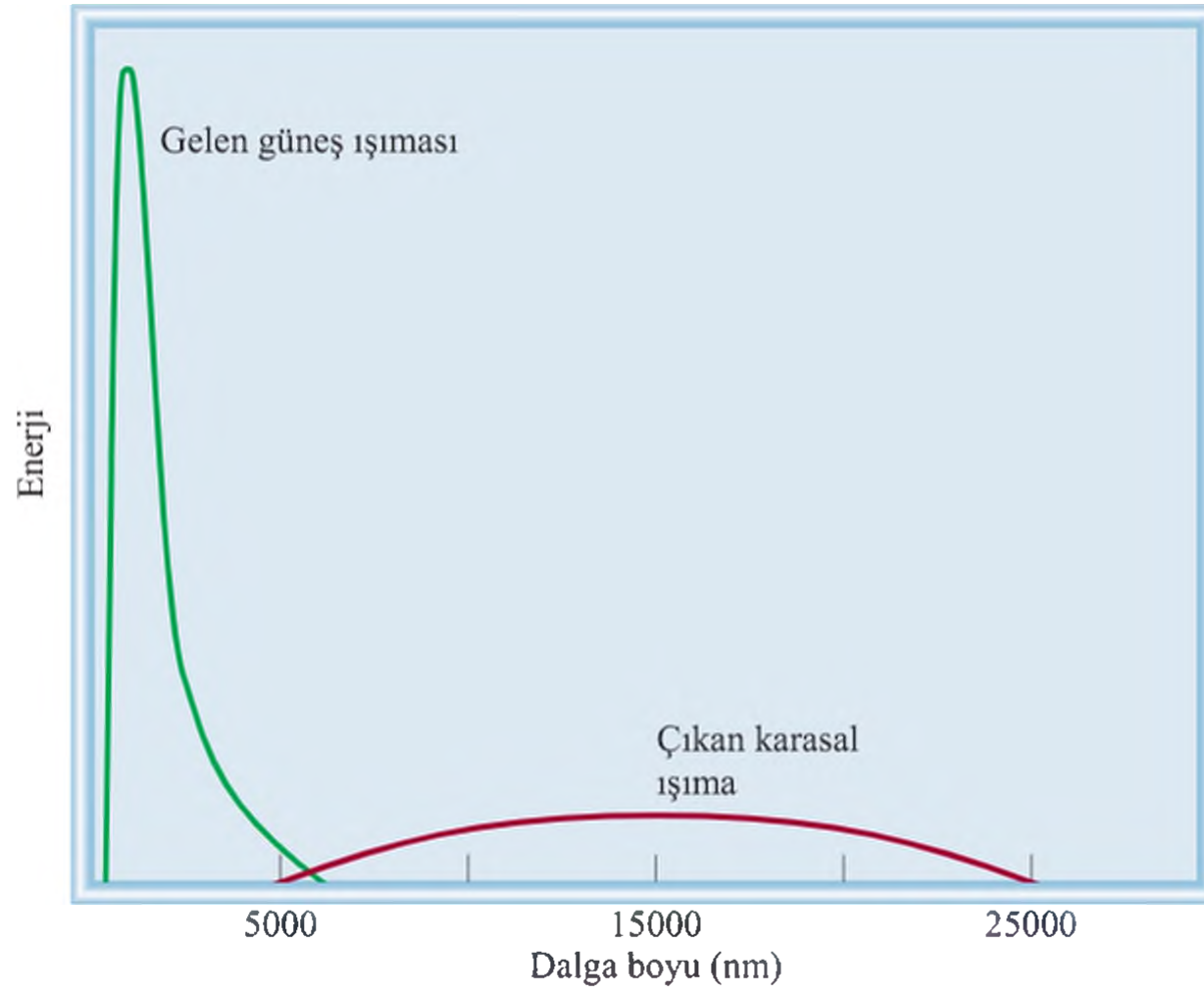
Sera etkisinin çarpıcı bir örneği, atmosferinin %97'si CO<sub>2</sub> ve atmosfer basıncı  $9 \times 10^6$  Pa (89 atm) olan Venüs'tür. Venüs'ün yüzey sıcaklığı yaklaşık 730 K'dir!

Karbon dioksit yeryüzü atmosferinde hacimce yaklaşık %0,033 gibi oldukça küçük miktarda bulunmasına rağmen(bkz. Çizelge 20.1), iklimimizi kontrol etmede kritik bir rol oynar. **Sera etkisi** olarak da adlandırılan bu durum başta *karbon dioksit olmak üzere atmosferdeki gazlar tarafından yeryüzü yüzeyine yakın ısıyı hapsedilmesi olarak bilinir*. Bir seranın camlı çatısı, görüntür güneş ışığını geçirir ve dışarı giden bir kısım kızıl ötesi(IR) ışınlarını soğurur ve böylece ısıyı tutar. Sıcaklık artışının esasen içerideki kısıtlı hava sirkülasyonundan kaynaklanması haricinde, karbon dioksit kısmen seradaki cam çatı işlevini görür. Hesaplamalar atmosferin karbon dioksiti içermemesi durumunda Dünyanın 30°C daha soğuk olacağını göstermiştir!

Şekil 20.11 küresel ekosistemdeki karbon döngüsünü gösterir. Karbondioksitin atmosfere aktarımı ve atmosferden aktarımı, karbon döngüsünün vazgeçilmez bir parçasıdır. Karbon dioksit, herhangi bir karbonun veya karbon içeren bileşiğin aşırı oksijen ile yanması sonucu oluşur. Karbonatların çoğu ısıtıldığında CO<sub>2</sub> oluştururlar. Bütün karbonatlar asit ile muamele edildiğinde CO<sub>2</sub> açığa çıkarılır.

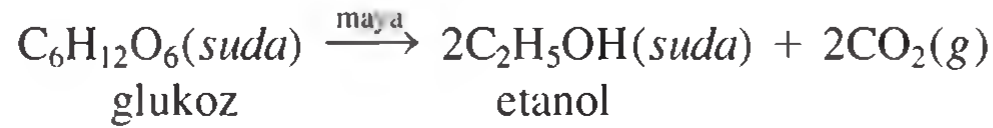


Şekil 20.11 Karbon döngüsü.

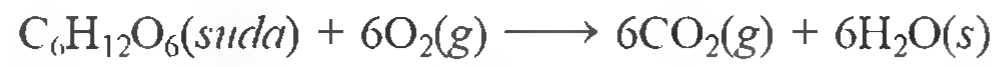


**Şekil 20.12** Güneşten gelen ışınım ve dünya yüzeyinden çıkan ışınım.

Karbon dioksit şeker mayalanmasının da bir yan ürünüdür:

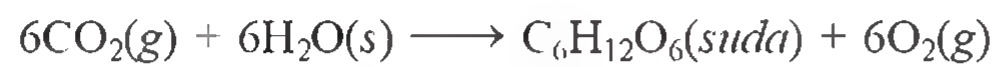


Karbonhidratlar ve diğer karbon içeren karmaşık moleküller hayvanlar tarafından tüketilir ve solunum ile metabolizmalarının son ürünü olarak  $\text{CO}_2$  verilir:



Daha önce bahsedildiği gibi,  $\text{CO}_2$ 'in bir diğer ana kaynağı volkanik faaliyetlerdir.

Karbon dioksit atmosferden fotosentez yapan bitkiler ve bazı mikroorganizmalar tarafından uzaklaştırılır:

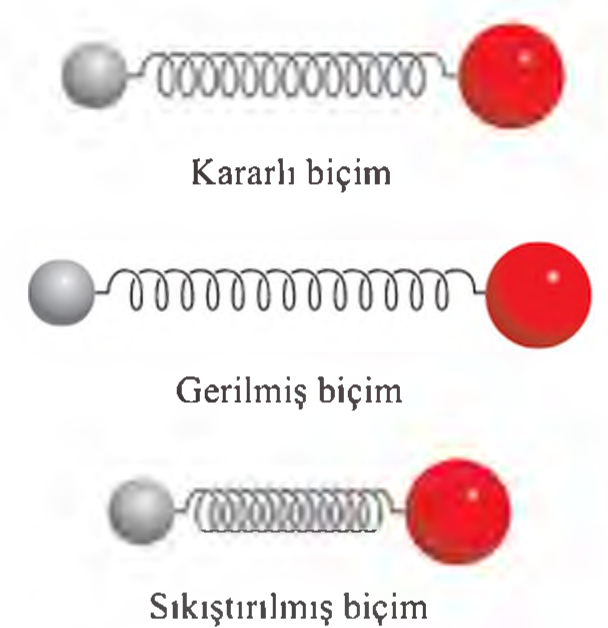


Bitkiler ve hayvanlar öldükten sonra, dokularındaki karbon  $\text{CO}_2$ 'e yükseltgenir ve bu  $\text{CO}_2$  atmosfere döner. Buna ilave olarak atmosferdeki  $\text{CO}_2$  ile deniz ve göllerdeki karbonatlar arasında dinamik bir denge vardır.

Dünyanın aldığı güneş ışığı enerjisi, 100 ile 5000 nm dalga boyları arasında değişen bir banda yayılmıştır. Ancak, bunun büyük bir kısmı spektrumun görünür bölgesi (Şekil 20.12) olan 400 ile 700 nm arasında yoğunlaşmıştır. Buna karşın, güneşle karşılaştırıldığında Dünya yüzeyinin çok daha düşük ortalama yüzey sıcaklığına sahip olması sebebiyle, Dünya yüzeyince salıverilen termal ışımanın dalga boyları 4000 nm'den (IR bölgesi) daha uzundur. Dışarı giden IR ışıması azot ve oksijen tarafından değil, su ve karbon dioksit tarafından soğurulabilir.

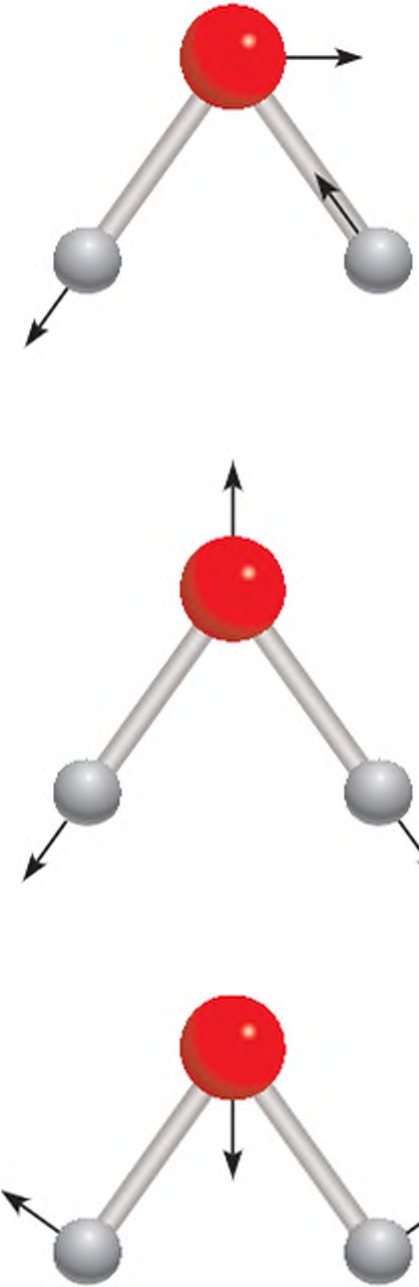
Bütün moleküller, en düşük sıcaklıklarda bile titreşim yaparlar. Atom ve moleküllerin elektronik enerjilerinde olduğu gibi, moleküller titreşimlere eşlik eden enerjide kuantlıdır. Bir molekül daha enerjili bir titreşim yapmak için, IR bölgesindeki belirli bir fotonu soğurmak zorundadır. Bunun yanında, titreşim boyunca dipol momentı de değişmek zorundadır. [Bir molekülün dipol momentinin yükün ve yükler arasındaki uzaklığın bir çarpımı olduğunu hatırlayınız (bkz. s. 425)]. Şekil 20.13

Bu tepkime ışık enerjisi gerektirir (görünür ışık).

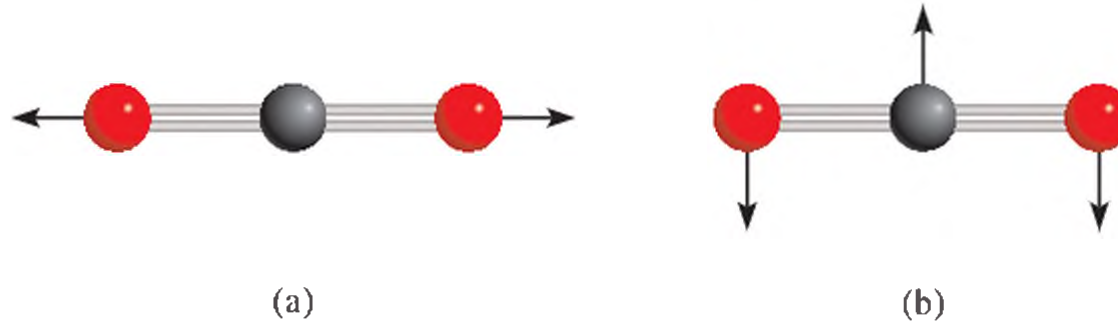


**Şekil 20.13** İki atomlu bir molekülün titreşim hareketi. Kimyasal bağlar bir yay gibi gerilebilir ve sıkıştırılabilir.





**Şekil 20.14** Bir su molekülünün üç farklı titreşim şekli. Her bir titreşim şekli, atomların gösterilen ok boyunca hareketi ve daha sonra tersi yönde hareketlenmesi olarak düşünülebilir.

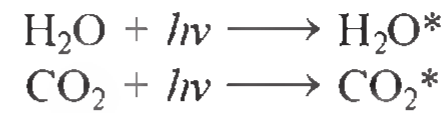


**Şekil 20.15** Karbon dioksit molekülünün titreşim yapabileceği dört yoldan ikisi. (a)'daki titreşim dipol momentte bir değişime neden olmaz, fakat (b)'deki titreşim molekülü IR aktif yapar.

iki atomlu bir molekülün nasıl titreşebileceğini gösterir. Eğer molekül  $N_2$  ve  $O_2$  gibi eş çekirdekli ise, iki atomun birbirine ne kadar uzak veya yakın olduklarının bir önemi olmaksızın, dipol momentte bir değişim olmaz ve molekülün dipol momenti sıfırdır. Bu tür moleküller IR ışımasını soğuramadığından, IR açıdan aktif olmayan moleküller olarak adlandırılırlar. Diğer yandan, eş çekirdekli olmayan iki atomlu tüm moleküller IR olarak aktiftirler. Bu moleküllerin dipol momentleri bağ uzunlukları değıştikçe sürekli değıştiğinden, IR ışımasını soğurabilirler.

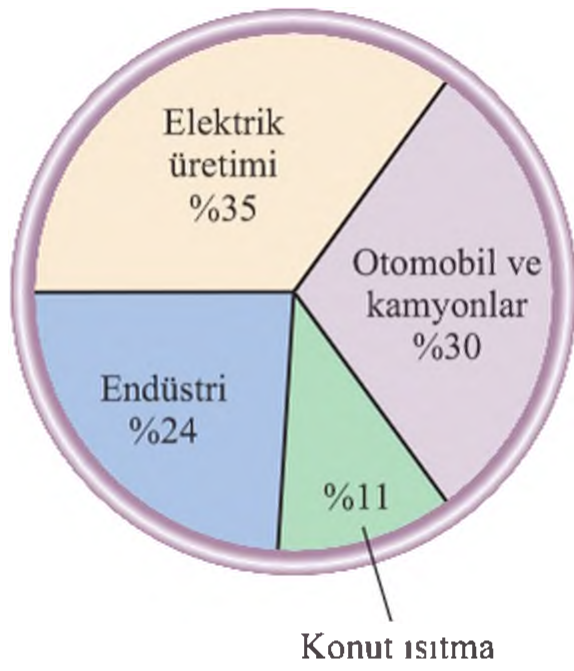
*Çok atomlu* bir molekül birden fazla yolla titreşim yapabilir. Örneğin su, Şekil 20.14'te gösterildiği gibi üç farklı yolla titreşebilir. Su polar bir moleküldür ve bu titreşimlerden her birinin, bağ uzunluğundaki değışmeyle dipol momentte bir değışim meydana getirdiğini görmek kolaydır. Bu yüzden bu  $H_2O$  molekülü IR aktiftir. Diğer yandan  $CO_2$  doğrusal bir geometriye sahiptir ve polar değildir. Şekil 20.15'de bir  $CO_2$  molekülünün titreşim yapabileceği dört yoldan ikisi görülmektedir. Bunlardan birinde [Şekil 20.15(a)], atomlar ağırlık merkezinde simetrik olarak yer değıştirir ve bir dipol moment ortaya çıkmaz. Ancak, diğer titreşim [Şekil 20.15(b)] IR-aktiftir çünkü, dipol moment bir yönde sıfırdan maksimum bir değere değışir ve daha sonra diğer uç konuma döndüğünde aynı maksimum değere ulaşır.

$H_2O$  veya  $CO_2$  molekülü IR bölgesinde bir foton aldığında, daha yüksek titreşimli bir enerji seviyesine uyarılır:

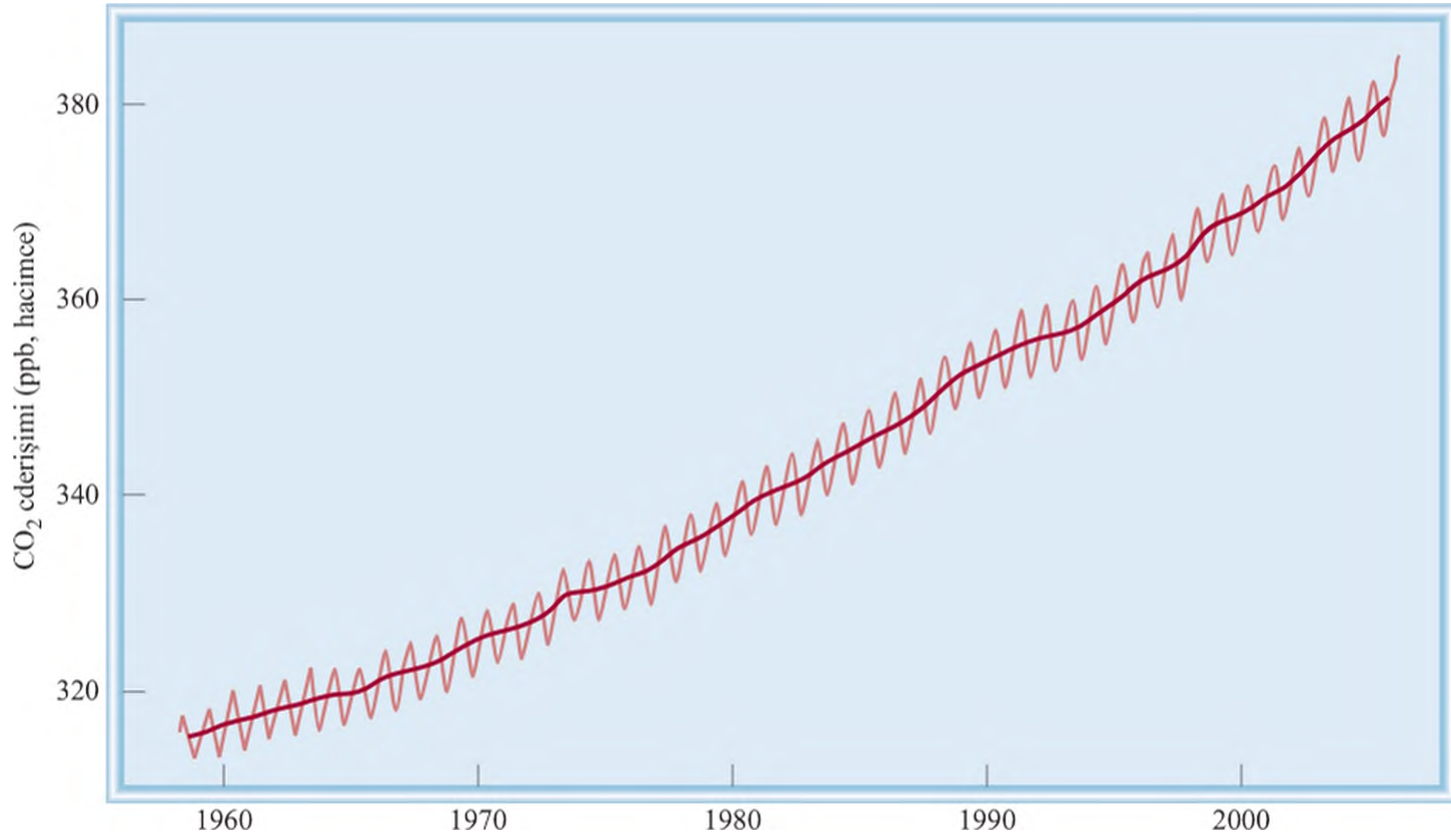


(yıldız işareti titreşimle uyarılmış bir molekülü ifade eder). Enerji olarak uyarılmış olan bu moleküller fazla enerjilerini hemen diğer moleküllerle çarpışarak veya istemli ışımlar yaparak kaybeder. Bu ışımların bir kısmı uzaya salınır ve bir kısmı ise dünya yüzeyine döner.

Atmosferimizdeki toplam su buharı miktarı yıllardır önemli düzeyde değışmemesine rağmen,  $CO_2$  derişimi 20. yüzyıl başlarından beri, fosil yakıtlarının (petrol, doğal gaz ve kömür) kullanımından dolayı sürekli olarak artmaktadır. 1998 yılında Birleşik Devletlerde insan faaliyetleri sonucu açığa çıkan  $CO_2$  yüzdesi Şekil 20.16'da. Havai'de belirli yıllarda ölçülen  $CO_2$  derişimindeki farklılıklar ise Şekil 20.17'de gösterilmektedir. Kuzey Yarımküre'deki mevsimsel  $CO_2$  değışimlerine, bitki örtüsünün büyüme sezonunda, fotosentezle karbon dioksiti uzaklaştırması ile güz ve kış ayları boyunca üretilmesi sebebiyet vermektedir. Ancak net olarak eğilim  $CO_2$ 'nin artışı yönündedir. Bu günkü artış oranı yılda hacimce yaklaşık 1 ppm'dir (bir milyon birim havada 1 kısım  $CO_2$ ) ve bu değır  $9 \times 10^9$  ton  $CO_2$ 'e eşdeğerdır! Bilim insanları  $CO_2$  seviyesinin 2014 yılına kadar endüstrileşmeden önceki düzeyin %40 fazlasına yükseleceğini hesaplamaktadırlar.



**Şekil 20.16** Birleşik Devletler'de karbon dioksit emisyonunun kaynakları. Salınan bütün  $CO_2$ 'nin atmosfere gitmediğine dikkat ediniz. Bir kısmı, okyanus gibi karbon dioksit "soğurucu" tarafından alınır.



**Şekil 20.17** Mauna Loa'da(Hawaii), karbon dioksit derişiminin yıllık değışimi. Genel eğilim açıkça atmosferdeki karbon dioksit artışına işaret etmektedir.

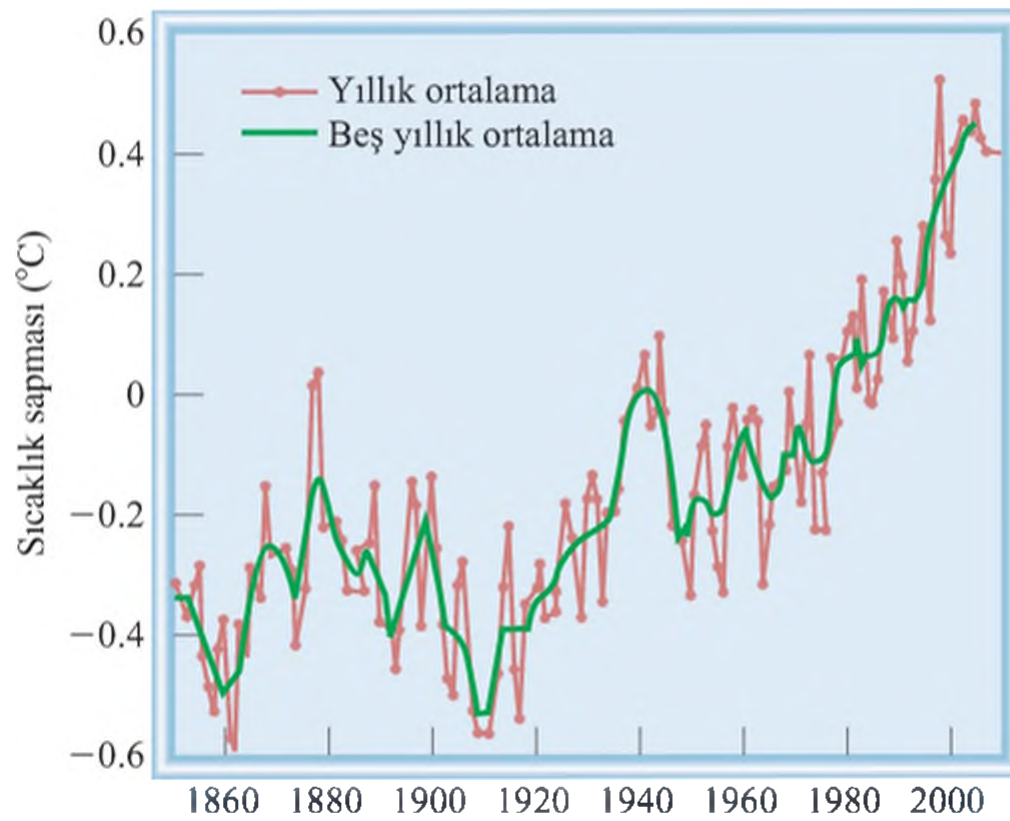
CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya ilave olarak CFC'lar, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> ve N<sub>2</sub>O gibi diğer sera gazları da küresel ısınmaya önemli ölçüde katkıda bulunur. Şekil 20.18 yıllara göre sıcaklık-taki kademeli artışları, Şekil 20.19 ise küresel ısınmaya sera gazlarının bağıl olarak katkılarını göstermektedir.

Bazı meteoroloji uzmanları tarafından sera gazlarının oluşumunun bu hızla devam etmesi durumunda dünyanın ortalama sıcaklığının bu yüzyılda yaklaşık 1 ile 3 °C artacağı tahmin edilmektedir. Birkaç derecelik sıcaklık artışı önemsiz görünmesine rağmen, dünya üzerindeki hassas ısı dengesini bozmak için yeterli büyüklüktedir ve buzulların ve buz tabakalarının erimesine neden olabilir. Bunun sonucunda deniz seviyesi yükselebilir ve kıyı bölgeleri su altında kalabilir.

Sera etkisi ile mücadele etmek için karbon dioksit emisyonunu azaltmalıyız. Bu ancak, otomobillerde enerji ve evlerde ısıtma ve aydınlatma verimliliğini artırarak, fotovoltaiik hücreler gibi kaynağı fosil yakıtları olmayan enerji kaynakları geliştirilerek yapılabilir. Diğer yandan, nükleer enerji uygulanabilir bir alternatiftir, ancak kullanımı

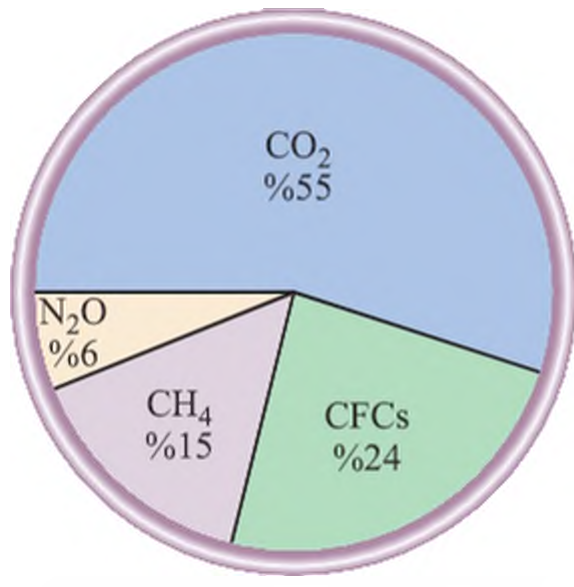
Bugün ve son buzul çağı arasındaki küresel sıcaklık farkı sadece 4-5 °C'dir.

Daha fazla ülke sanayileştikçe, CO<sub>2</sub> üretimi de önemli oranda artacaktır.



**Şekil 20.18** 1850'den 2008'e kadar küresel sıcaklıklardaki değışim (Kaynak: NASA Goddard Enstitüsü, Uzay Çalışmaları)





**Şekil 20.19** Çeşitli sera gazlarının küresel ısınmaya katkıları. CFC ve metan derişimleri karbon dioksit derişiminden oldukça düşüktür. Buna rağmen, IR ışınlarını CO<sub>2</sub>'e oranla daha etkili soğurabildiklerinden, toplam küresel ısınma etkisine önemli ölçüde katkı yaparlar.

Berzer problem: 20.36.

Bilim insanları asit yağ murlarını 19. yy sonlarından beri bilmektedirler. Ancak, yaklaşık olarak son 30 yıldır toplumun dikkatini çekebilmişlerdir.

oldukça tartışmalıdır. Bu durum radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasındaki zorluklar ve nükleer güç istasyonlarının geleneksel güç istasyonlarına oranla kazalara daha fazla eğilimli olmasından kaynaklanmaktadır (bkz. Bölüm 19). En etkili sera gazı olan CFC'ların kullanımının durdurulması, küresel ısınmayı yavaşlatmaya yardımcı olacaktır. Çöp depolama alanlarından üretilen metan gazının geri kazanılması ve doğal gaz sızıntılarının azaltılması CO<sub>2</sub> emisyonunu kontrol etmede kullanılabilecek diğer adımlardır. Son olarak, Amazon ormanlarının, Güneydoğu Asya'daki tropikal ormanların ve diğer büyük ormanların korunması, atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarının kararlı bir şekilde sabit tutmada hayati önem taşımaktadır. Ormanların tarım arazilerine ve hayvanlar için meralara dönüştürülmesi son derece nazik olan ekosisteme tamir edilmesi zor zararlar verebilir ve kalıcı olarak Dünya üzerindeki iklim düzenini değiştirebilir.

### Örnek 20.2

Verilen gazlardan hangisi bir sera gazı olarak adlandırılabilir: CO, NO, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>?

**İzlenecek Yol** Bir sera gazı olarak davranmak için, molekül ya dipol momente sahip olmalıdır ya da bazı titreşim hareketleri geçici bir dipol moment oluşturmaktadır. Bu koşullara uymayan eş çekirdeğe sahip iki atomlu moleküller ve atomik türler dışarıda bırakılır.

**Çözüm** Sadece polar olan CO, NO ve NO<sub>2</sub> molekülleri sera gazı özelliği gösterebilir. Cl<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'nin her ikisi de eş çekirdeğe sahip iki atomlu moleküllerdir ve Ne ise atomik bir türdür. Bu üç türün tamamı IR olarak aktif olmayan türlerdir.

**Alıştırma** Verilenlerden hangisi daha etkili bir sera gazıdır: CO veya H<sub>2</sub>O?

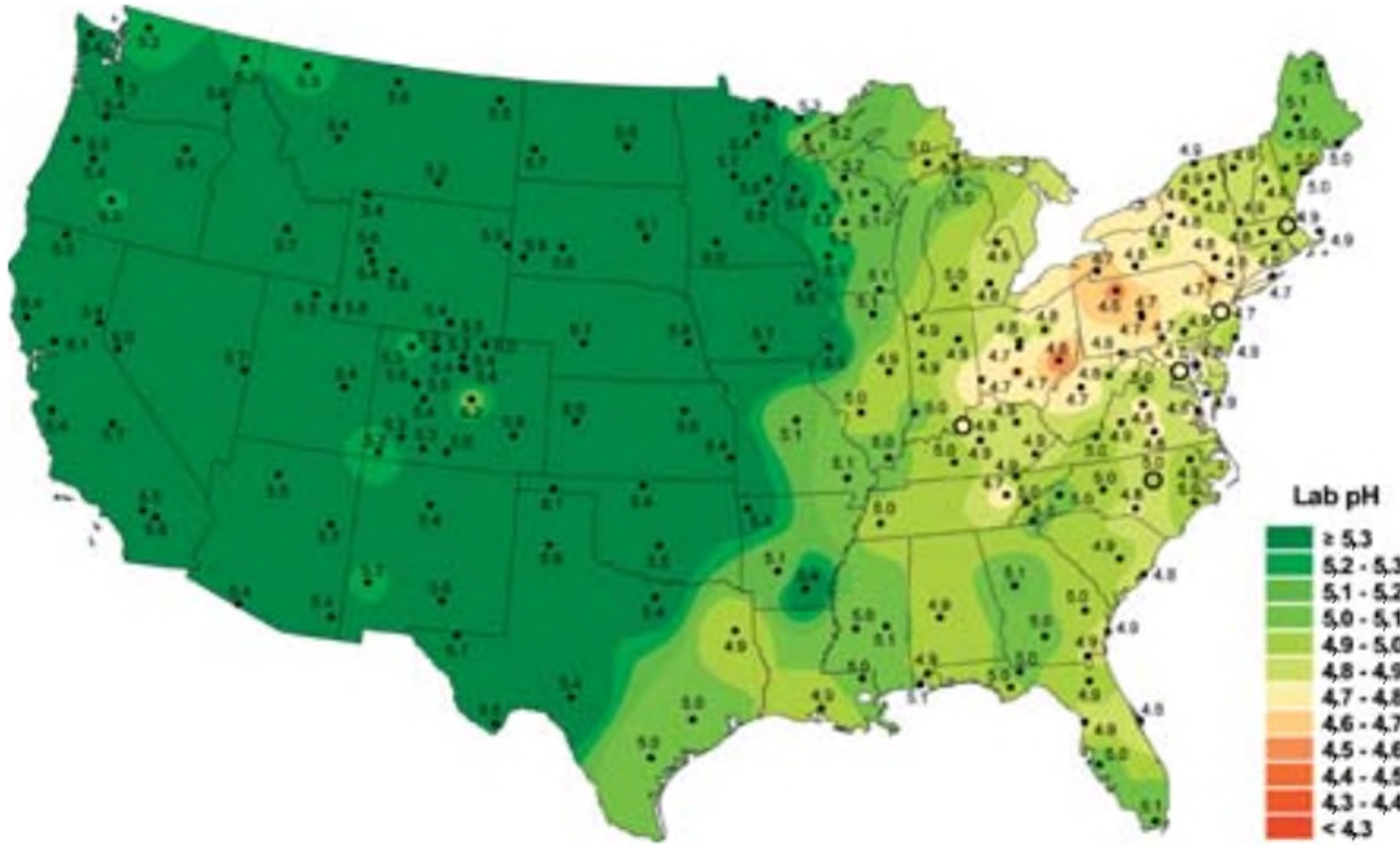
## 20.6 Asit Yağmuru

Asit yağmuru dünya genelinde her yıl, taş binalara ve heykellere yüzlerce milyon dolarlık zarar vermektedir. Çevre kimyacıları tarafından asit yağmurlarının neden olduğu taş korozyonunu (Şekil 20.20) tanımlamak amacıyla "taş cüzzanı" kavramı kullanılmaktadır. Asit yağmuru bitki örtüstü ve su yaşamı içinde zehirlidir. Asit yağmurlarının tarım arazilerine ve ormanlık alanlara nasıl zarar verdiğini ve suda yaşayan organizmaları nasıl öldürdüğünü, ortaya konulan iyi belgelenmiş birçok vaka bu olayın etkilerini bariz bir şekilde göstermektedir (bkz. Şekil 15.10).



**Şekil 20.20** George Washington'un New York şehrinde, Washington meydanındaki mermer heykeli üzerine asit yağmurunun etkisi. Fotoğraflar 50 yıl ara ile çekilmiştir (1944-1994).





**Şekil 20.21** Birleşik Devletlerde 2009 yılında yağın yağmurların ortalama pH değerleri. Çoğu SO<sub>2</sub> orta batıdaki eyaletlerden gelmektedir. Etkili rüzgarlar kuzeydoğu üzerindeki asit damlacıklarını taşırlar. Azot oksitlerde asit yağmuru oluşumuna katkı yapar.

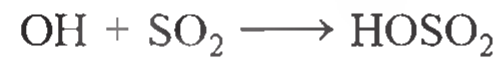
Birleşik Devletleri'nin kuzeydoğusunda yağın yağmur ortalama olarak yaklaşık pH 4,3 değerine sahiptir (Şekil 20.21). Ebetteki yağmur suyu ile denge halinde olan atmosferdeki CO<sub>2</sub>'in pH 5,5'den daha büyük bir pH değerini oluşturması beklenemez. Ayrıca, otomobillerin çevreye saldıgı kükürt dioksitin (SO<sub>2</sub>) ve azda olsa azot oksitlerin, yağmur suyunun yüksek asitliğinden sorumlu oldukları bilinmektedir. SO<sub>2</sub> gibi asit oksitler suyla tepkimeye girerek ilişkili asitleri oluştururlar. Atmosferdeki SO<sub>2</sub>'nin çeşitli kaynakları vardır. Doğanın kendisi volkanik patlamalarla SO<sub>2</sub> derişiminin artmasına katkıda bulunur. Ayrıca çoğu metal doğada sülfür bileşikleri halinde bulunur. Bu cevherlerden metal elde etmek için genellikle *eritme* veya *kavurma* işlemlerini yapmak gerekmektedir. Başka bir deyişle, bu işlem metal sülfürlerin havada ısıtılarak metal oksit ve SO<sub>2</sub> oluşturması ile gerçekleştirilir. Örneğin,



Metal oksitler metal sülfürlere göre serbest metallere daha kolay indirgenebilirler(daha aktif bir metal ile veya bazı durumlarda karbon ile).

SO<sub>2</sub>'nin ana kaynağı eritme olmasına rağmen endüstride, güç santrallerinde ve evlerde kullanılan fosil yakıtları atmosfere bırakılan SO<sub>2</sub>'nin büyük bir kısmından sorumludur. Kömür madeninin sülfür içeriği, maden kaynaklarına bağlı olarak kütlece %0,5 ile 5 arasında değişmektedir. Diğer fosil yakıtlarındaki sülfür içerikleri de benzer değişkenlikler gösterir. Örneğin, Ortadoğu'daki petrolün sülfür içeriği düşükken Veneziella'daki petrol yüksek sülfür içeriğine sahiptir. Petrol ve kömürdeki azot içeren bileşikler belirli bir dereceye kadar azot oksitlere dönüştürülür. Bu azot oksitlerde yağmur suyunun asitliğini artırabilir.

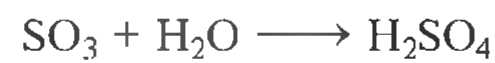
Sonuç olarak, her yıl 50 milyon ile 60 milyon ton aralığında SO<sub>2</sub> atmosfere bırakılmaktadır! Troposferde, SO<sub>2</sub>'nin neredeyse tamamı aerosol halinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e yükseltgenir ve buda sonuçta nemli tortu veya asit yağmurlarına dönüştür. SO<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e dönüşüm mekanizması oldukça karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Tepkimenin bir hidroksil radikali (OH) tarafından başlatıldığına inanılmaktadır:



HOSO<sub>2</sub> radikali SO<sub>3</sub>'ye yükseltgenir:

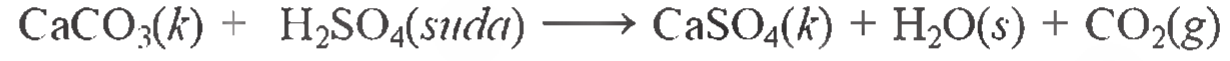


Oluşan kükürt trioksit daha sonra hızlıca suyla tepkimeye girerek sülfürik asidi oluşturabilir:

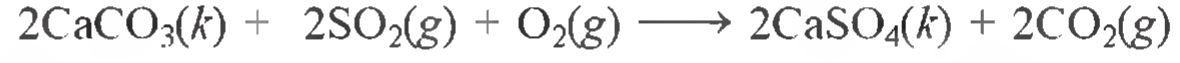




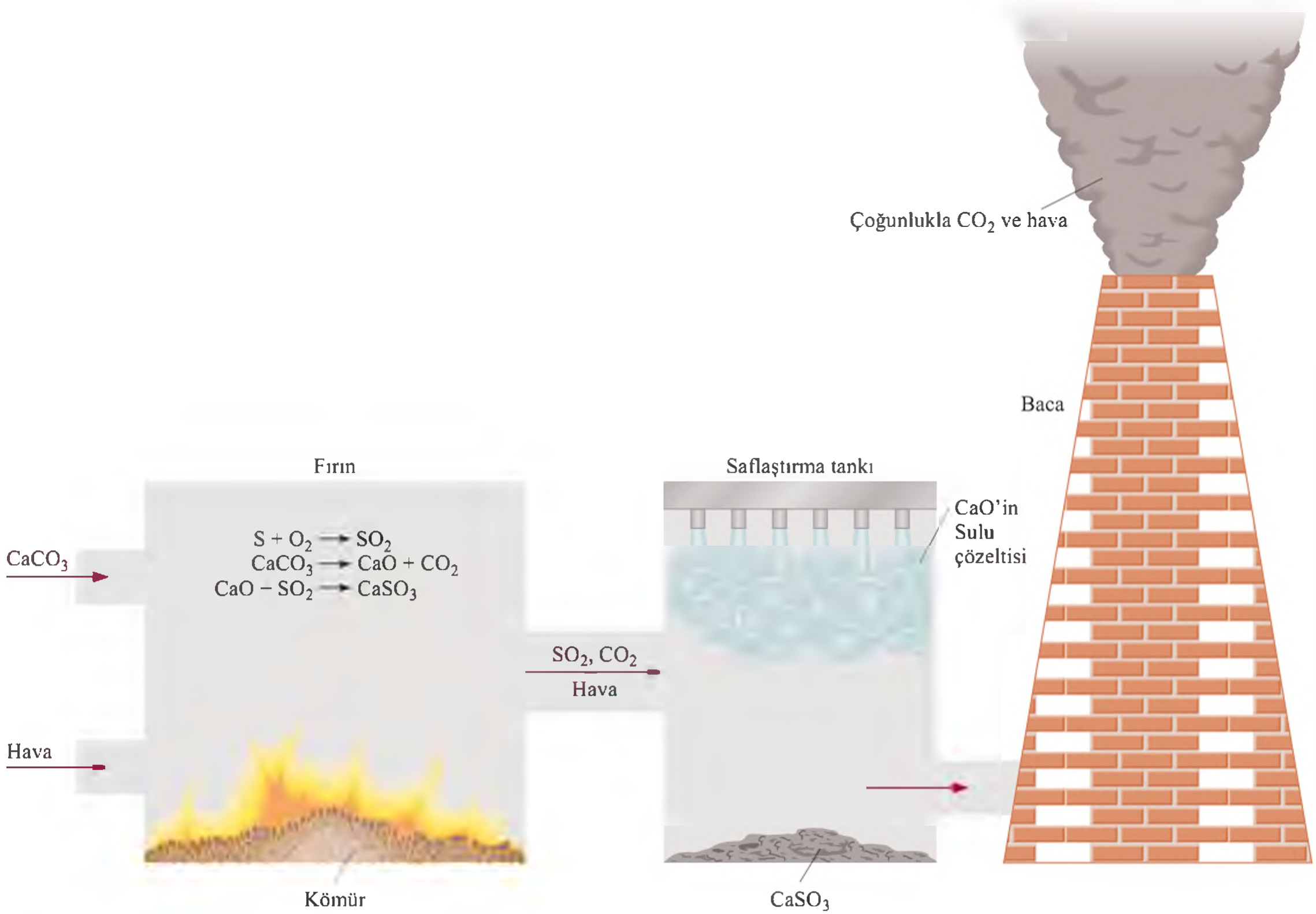
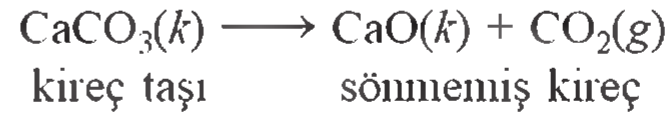
Heterojen kataliz tanecikler üzerinde de  $\text{SO}_2$  bileşiği  $\text{SO}_3$ 'e yükseltgenebilir ve daha sonra  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'e dönüştürülebilir. Sonuç olarak oluşan asit yağmuru kireç taşı ve mermerleri ( $\text{CaCO}_3$ ) aşındırabilir. Bununla ilgili tipik bir tepkime aşağıda verilmiştir:



Kükürt dioksit kalsiyum karbonat ile doğrudan tepkimeye de girebilir:



$\text{SO}_2$  kirliliğinin etkilerini en düşük seviyeye indirmek için iki yol vardır. En doğrudan yaklaşım, teknolojik açıdan gerçekleştirilmesi zorluklar içeren fosil yakıtlardaki kükürdü yakmadan önce uzaklaştırmaktır. Daha az maliyetli fakat daha az etkili bir yol ise  $\text{SO}_2$ 'nin oluştuğu uzaklaştırılmasıdır. Örneğin, bunun için yapılan bir işlemden, toz haline getirilmiş kireç taşı güç santrali kaynatıcı tankına veya fırın içerisine kömür ile birlikte ilave edilir (Şekil 20.22). Yüksek sıcaklıklarda aşağıdaki bozunma tepkimesi meydana gelir:



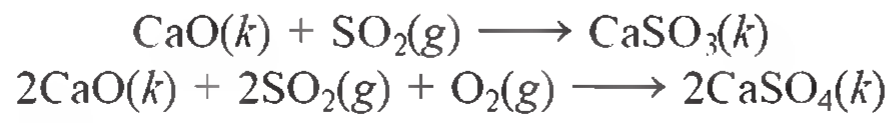
**Şekil 20.22** Yanan fosil yakıtlarından  $\text{SO}_2$ 'nin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan işlem. Toz haline getirilmiş kireç taşı  $\text{CaO}$ 'e bozunur ve  $\text{CaO}$  ile  $\text{SO}_2$  tepkimeye girerek  $\text{CaSO}_3$  oluşturur. Artan  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CaO}$ 'in sulu süspansiyonu ile tepkimeye girerek  $\text{CaSO}_3$  oluşur.





**Şekil 20.23** Asidik haldeki toprak üzerine kalsiyum oksidin (CaO) yayılması. Bu işlem kireçleme olarak adlandırılır.

Sönmemiş kireç,  $\text{SO}_2$  ile tepkimeye girerek kalsiyum sülfat ve bazı kalsiyum sülfatları oluşturur:



Kalan  $\text{SO}_2$ 'yi uzaklaştırmak için, duman yığını ile kaçmadan önce, sönmemiş kirecin sulu süspansiyonu saflaştırma tankına ilave edilir. Ayrıca sönmemiş kireç asitliği azaltmak için *kireçleme* olarak adlandırılan bir işlemle göllere ve toprağa da ilave edilir (Şekil 20.23).

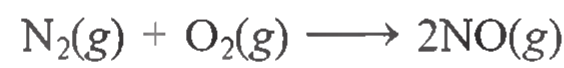
Metal filizlerinin arıtıldığı alanlara yakın bir sülfürik asit fabrikasının kurulması,  $\text{SO}_2$  emisyonunu azaltmada diğer bir etkili yoldur. Çünkü metal sülfürlerin kavrulması ile üretilen  $\text{SO}_2$  gazı, sülfürik asidin sentezi için kullanılabilir. Bu durum, bu işlemin atığı olan maddenin diğer bir işlem için başlangıç maddesi olması bakımından oldukça mantıklı bir yoldur!

## 20.7 Fotokimyasal Sisli Duman

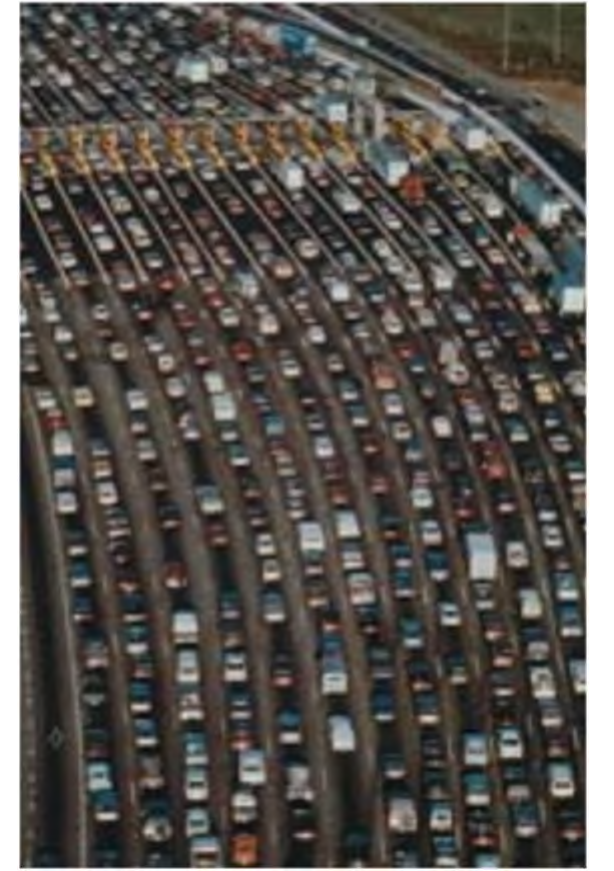
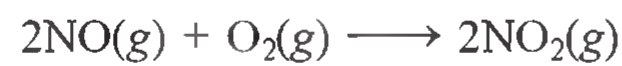
“Dumanlı Sis” kelimesi, 1950’li yıllarda Londra’yı örten duman ve sis karışımını tanımlamak amacıyla kullanılmıştır. Bu tehlikeli bulutların ana nedeni kükürt dioksitti. Bugün ise, *güneş ışığı varlığında otomobil egzoz gazları ile tepkimelerin* oluşturduğu *fotokimyasal sis* terimine daha aşinayız.

Araba egzoz gazları başlıca NO, CO ve çeşitli yanmamış hidrokarbonları içerir. Bu gazlar *birincil kirleticiler* olarak adlandırılır, çünkü bir seri fotokimyasal tepkimeleri etkinleştirerek *ikincil kirleticileri* üretirler. Başlıca ikincil kirleticiler olan  $\text{NO}_2$  ve  $\text{O}_3$ , sisli dumanın oluşumundan sorumludur.

Azot monoksit, bir otomobil motorunda yüksek sıcaklıklarda atmosferdeki azot ve oksijenin tepkimeye girmesi sonucu oluşan bir üründür:



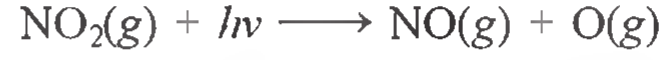
Atmosfere bırakıldığında, azot monoksit azot dioksite yükseltgenir:



Otomobillerin yoğun kullanımı fotokimyasal duman oluşumuna neden olur.



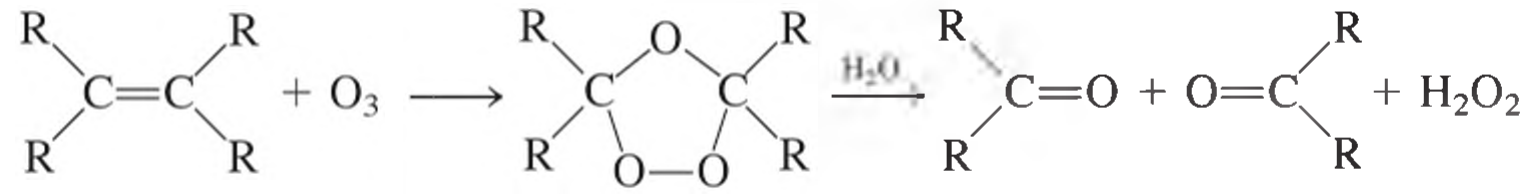
Dalga boyu 400 nm'den daha kısa olan güneş ışığı, NO<sub>2</sub> molekülünün fotokimyasal olarak NO ve O'ya bozunmasına neden olur:



Atom halindeki oksijen oldukça aktif bir tür olup bir dizi önemli tepkimeleri başlatır. Bunlardan bir tanesi ozonun oluşumudur:

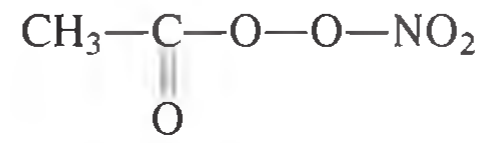


Burada M simgesi, N<sub>2</sub> gazı gibi bazı inert molekülleri ifade eder. Ozon, lastiklerdeki C=C bağına saldırarak aşağıdaki tepkimeyi verir:



Burada R simgesi C ve O atom gruplarını göstermektedir. Sis basmış alanlarda bu tepkime otomobil tekerleklerinin çatlamasına neden olabilir. Benzer tepkimeler, akciğer dokularına ve diğer biyolojik moleküllere de zarar vermektedir.

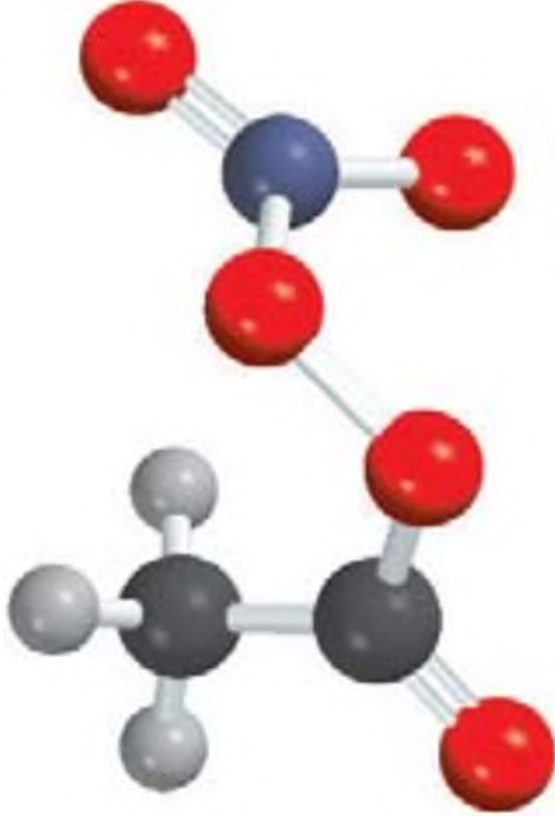
Yanmamış hidrokarbonlar, azot oksitler ve oksijenin yer aldığı bu seri karmaşık tepkime ile de ozon üretilebilir. Bu tepkime ürünlerinden biri peroksiasetil nitrattır (PAN):



PAN güçlü bir göz yaşartıcı madde veya göz yaşartıcısıdır ve nefes alma güçlüğüne neden olur.

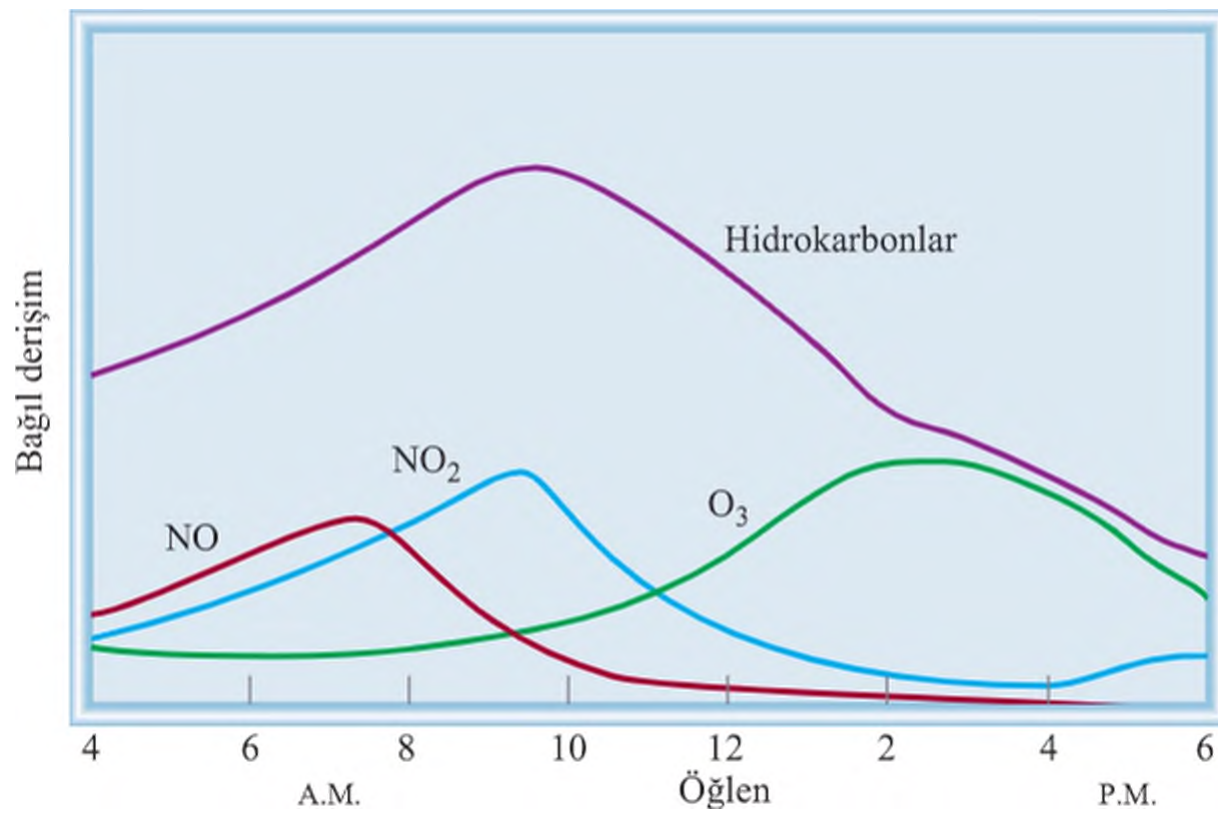
Şekil 20.24, zamana bağlı olarak birincil ve ikincil kirlleticilerin değişimlerini göstermektedir. Başlangıçta, NO<sub>2</sub> derişimini oldukça düşüktür. Güneş ışınması atmosferden geçer geçmez NO ve O<sub>2</sub>'den daha fazla NO<sub>2</sub> üretilir. Sabah erken saatlerde ozon derişiminin düşük seviyede oldukça sabit kaldığına dikkat ediniz. Yanmamış hidrokarbonların ve aldehytlerin havadaki derişimleri arttıkça, NO<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> derişimleri de hızla artar. Ebetteki gerçek miktarlar, bulunan bölgeye, trafiğe ve hava koşullarına bağlıdır. Ancak, bütün bunların varlığında daima sis gerçekleşir (Şekil 20.25). Hidrokarbonların

Ozon atmosferde ikili rol oynar:  
Stratosferde Dr. Jeckyll ve troposferde Dr.  
Hyde'dir.



PAN

**Şekil 20.24** Sisli bir günde hava kirleticilerinin derişimlerinin zamana bağlı olarak değişimi.

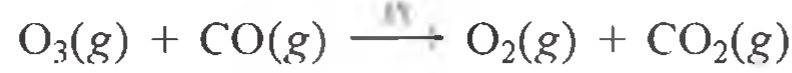




**Şekil 20.25** New York şehrinde sisli bir gün.

yükseltgenmesi, kendilerinden daha az uçucu olan alkoller ve karboksilli asitler gibi çeşitli organik ara ürünleri oluşturur. Bu maddeler sonuç olarak küçük sıvı damlacıkları halinde yoğunlaşırlar. Bu damlacıkların havadaki dağılımı, *aerosol* olarak adlandırılır. Aerosoller güneş ışığını dağıtarak görüş mesafesini azaltırlar ve bu etkileşim havanın puslu görünmesini de sağlar.

Fotokimyasal sis oluşumunun mekanizması daha iyi anlaşıldıkça, birincil kirleticilerin azaltılması için daha fazla çaba gösterilmiştir. Örneğin günümüzde çoğu otomobil, CO ve yanmamış hidrokarbonları CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O bileşiklerine yükseltgeyen, aynı zamanda NO ve NO<sub>2</sub> bileşiklerini N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> türlerine indirgeyen katalitik dönüştürücüler ile donatılmıştır (bkz. Bölüm 13.6). Diğer yandan, daha verimli çalışan otomobil motorları ile uygun toplumsal ulaşım sistemlerinin kullanımı yerleşim bölgelerindeki hava kirliliğini azaltmaya yardımcı olabilir. Fotokimyasal dumanla mücadelede en yeni teknolojik buluş, otomobil radyatörleri ve klima kompresörlerinin platin bir katalizör ile kaplanmasıdır. Uygun bir donanım ile, hareket halindeki bir arabanın kaputunun altından geçen hava, ozon ve karbon monoksit bileşiklerini oksijen ve karbon dioksit dönüştürerek artırabilir:



Los Angeles gibi, bir günde kat edilen yolun yaklaşık 300 milyon mile eşit olduğu şehirlerde, bu yaklaşım hava kalitesini düzeltebilir ve o şehirlerde yaşayan insanlara sık sık yapılan “yüksek-ozon seviyesi” uyarılarını azaltabilir. Bir bakıma, otoyolda araba kullanan bir sürücü havanın temizlenmesine katkı sağlayabilir!

## 20.8 Evsel Kirlilik

Dışarıdaki hava kirliliğinden kaçınmak ne kadar zorsa, evsel kirlilikten kaçınmak da o kadar kolay değildir. Evlerde ve işyerlerindeki hava kalitesi, insan faaliyetleri, inşaat malzemeleri ve çevremizdeki diğer etmenler tarafından etkilenmektedir. Radon, karbon monoksit, karbon dioksit ve formaldehit yaygın evsel kirleticileri arasında yer almaktadır.

### Radon’dan Kaynaklanan Tehlike

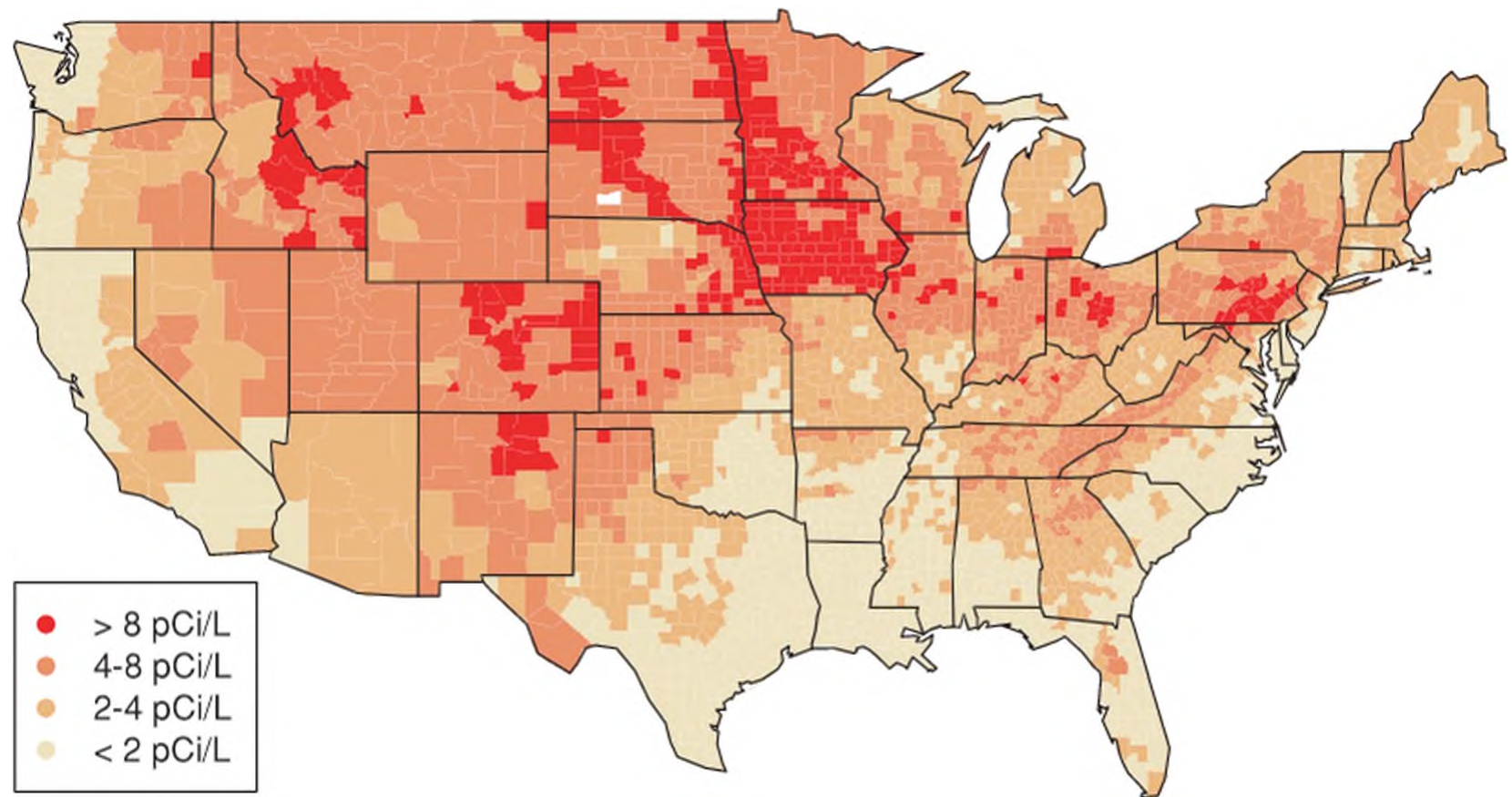
1980’lerin ortalarında kamuoyunda büyük ölçüde tartışılan bir olayda, Pennsylvania Limerick Nükleer Santrali’nde, bir işçide monitör taramasıyla radyasyon tespit edilmiştir. Ancak şaşırtıcı bir şekilde, bunun bulaşma kaynağının güç santralinden değil evindeki radondan kaynaklandığı ortaya çıkmıştır!



Smoky dağlarının üzerindeki ince duman, çam ağaçları tarafından yayılan hidrokarbonların yükseltgenmesi ile üretilen aerosoller neden olmuştur.

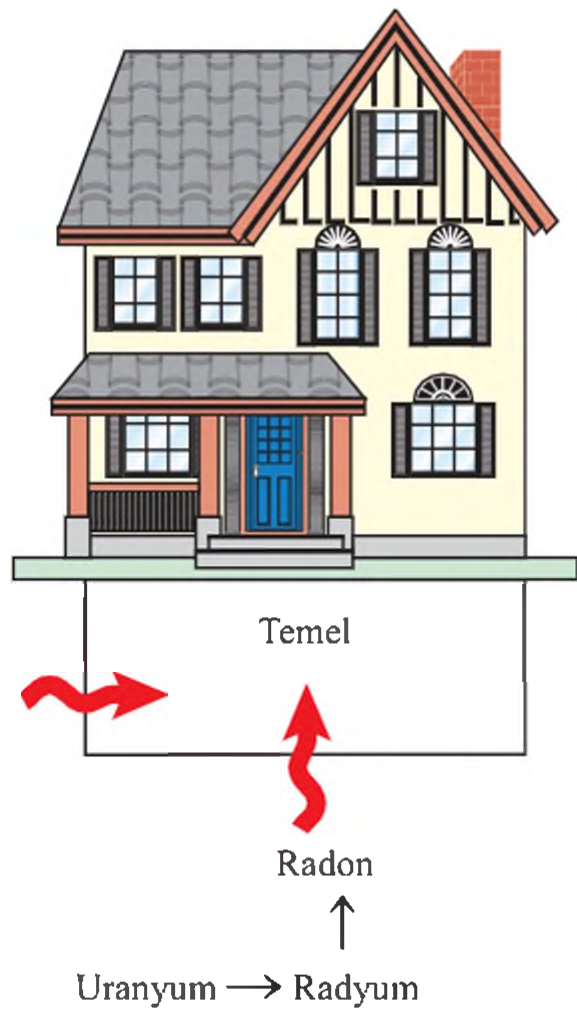


**Şekil 20.26** Birleşik Devletlerde litre başına havada ölçülen radon emisyonunun haritası (pCi/L yani picocurie/L olarak)



Uranyum bozunma serileri 19. Bölüm'de incelenmiştir.

Birleşik Devletlerde, radon sigaradan sonra akciğer kanserine sebebiyet veren en önemli etkidir ve muhtemelen her yıl gerçekleşen 20000 ölümden sorumludur.



**Şekil 20.27** Radon evlere genellikle zeminden veya bodrum katı duvarlarından girer.

Bir hava kirleticisi olarak radonun potansiyel tehlikeleri hakkında birçok şey söylendi ve yazıldı. Peki, neden sadece Radon? Radon nereden gelmektedir? Sağlığımızı nasıl etkiler?

Radon bir 8A grubu (Soy gaz) elementidir. Radon, uranyum-238'in radyoaktif bozunmasının bir ara ürünüdür. Radonun bütün izotopları radyoaktiftir, ancak yarılanma ömrü en uzun olan radon-222 (3,8 gün) en tehlikeli olanıdır. Yeryüzündeki radyoaktivitenin yarıdan fazlasından sorumlu olan radon, genellikle uranyumun fosfat tuzları tarafından üretilmektedir (Şekil 20.26).

Uranyum işleme madenlerinden kazanılmış araziler üzerine inşa edilen evlerde 1970'li yıllardan beri yüksek seviyede radon tespit edilmiştir. Renksiz, kokusuz ve tatsız olan radon gazı, bodrum katlarındaki ufak bir çatlaktan evlere girer (Şekil 20.27). Suda az çözünür, bu yüzden farklı ortamlara yayılabilir. Radon-222 bir  $\alpha$ -yayıcıdır. Bozunduğunda, radyoaktif polonyum-214 ve polonyum-218 üretir ve bunlarda kapalı alanlarda yüksek oranda birikebilirler. Bu katı radyoaktif parçacıklar havayla gelen toza ve dumana tutunabilir ve akciğerlere solunarak solunum sisteminde birikirler. Uzun bir süre sonra, radyoaktif olan polonyum ve onun bozunma ürünleri tarafından salınan  $\alpha$  parçacıkları akciğer kanserine neden olabilir.

Evsel radon kirliliği ile nasıl mücadele edilebilir? İlk adım, güvenilir bir ölçüm kiti ile zemindeki radon seviyesini ölçmektir. Kısa süreli ve uzun süreli ölçüm kiti bulunmaktadır (Şekil 20.28). Kısa süreli testlerde, aktif kömür (ısıtılabilir kömür) yoluyla birkaç günlük sürede radonun bozunma ürünleri toplanmaktadır. Toplayıcı kap bir laboratuara gönderilir. Burada teknisyen radonun bozunma ürünleri olan kurşun-214 ve bismüt-214'in radyoaktivitesini ( $\gamma$  dalgaları) ölçer. Maruz kalma süresi bilindiğine göre, laboratuvar teknisyeni geriye dönük olarak radon derişimini belirlemek için hesaplama yapar. Uzun süreli test kitlerinde, özel bir polimer film parçası kullanılır ve  $\alpha$  parçacıkları bu film üzerinde bir "iz" bırakır. Birkaç aylık maruz bırakılmadan sonra, film sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve izler sayılır. Maruz kalma süresinin bilinmesi teknisyenin radon derişimini hesaplamasına olanak sağlar. Radon seviyesinin kabul edilemeyecek derecede yüksek olduğu durumlarda ev düzenli olarak havalandırılmak zorundadır. Bu tedbir özellikle son dönemlerde iyi izole edilerek inşa edilmiş evler için çok önemlidir. Radon kirliliğini önlemede diğer bir etkili yol, radon gazı eve girmeden önce yönünü değiştirmektir. Örneğin binanın zeminindeki havayı dışarıya atmak için bir havalandırma kanalının kurulmasıyla bu gerçekleştirilebilir.





**Şekil 20.28** Ev radon detektörleri: Uzun süreli iz aşındırma (solda), kısa süreli karbon kutu (sağda).

Güntümüzde radonun sağlığa etkileri konusunda önemli tartışmalar bulunmaktadır. Radonun insan sağlığına etkileri konusundaki ilk kapsamlı araştırma, uranyum madencilerinde anormal oranda akciğer varlığının tespit edildiği 1950'li yıllarda gerçekleştirildi. Bazı bilim insanları, madencilerin aynı zamanda sigara içtiklerini öne sürüp sonuçların geçerliliğine itiraz ettiler. Sigara içimi ve radona maruz kalma bir araya geldiğinde, muhtemelen akciğer kanseri oluşumunda sinerji etkisi yapmaktadır. Akciğerlerdeki tütün ziftlerine sadece radonun bozunma ürünleri değil, sigara dumanındaki katı parçacıklarda tutunmaktadır. Bu parçacıklar sigara içen ve içmeyenlerce solunmaktadır. Radonun çevreye olan etkilerini değerlendirebilmek için daha sistematik çalışmalara gerek vardır. Bu arada, Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA) havada radondan kaynaklanan radyoaktiflik düzeyinin litre başına 4 pCi'yi (picocurie) geçtiği yerlerde önlem alınması gerektiğini bildirmektedir. (Bir curie, saniyede  $3,70 \times 10^{10}$  radyoaktif çekirdeğin bozunmasına karşılık gelmektedir; bir pCi ise, 1Ci'nin trilyonda biri olup saniyede  $3,70 \times 10^{-3}$  bozunmadır.)

### Örnek 20.3

Rn-222'nin yarılanma süresi 3,8 gündür. 1,0 g Rn-222 ile başlandığında, 10 yarılanma süresinden sonra ne kadar geriye kalır? Radyoaktif bozunmaların birinci derece kinetiğe uygunluk gösterdiğini hatırlayınız.

**İzlenecek Yol** Bütün radyoaktif bozunmalar birinci derece kinetiğe uyar. Bu yüzden yarılanma ömrü başlangıç derişimine bağlı değildir.

**Çözüm** Birinci yarılanmadan sonra kalan Rn miktarı  $0,5 \times 1,0$  g veya 0,5 g'dır. İki yarılanmadan sonra sadece 0,25 g Rn kalır.  $n$  tane yarılanma süresi sonrası geriye kalan izotopun kesri için  $(1/2)^n$  genelleştirmesi yapılırsa,  $n = 10$  olduğunda, aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$\begin{aligned} \text{Kalan Rn-222 miktarı} &= 1,0 \text{ g} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \\ &= 9,8 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

Diğer bir alternatif çözüm de ise, yarılanma süresi kullanılarak birinci derece hız sabiti hesaplanır. Daha sonra, Eşitlik 13.3 kullanılarak 10 yarılanmadan sonraki radon derişimi bulunur. Bu çözümde deneyiniz.

**Alıştırma** Bir evin bodrum katındaki Rn-222 derişimi  $1,8 \times 10^{-6}$  mol/L'dir. 2,4 gün sonraki radon derişimini, havanın sabit kaldığını kabul ederek hesaplayınız.

**Benzer problem:** 20.73.

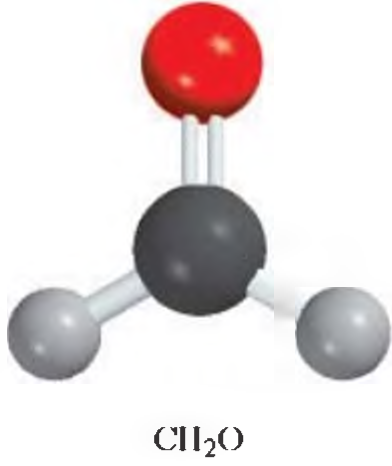


### Karbon Dioksit ve Karbon Monoksit

Karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve karbon monoksitin ( $\text{CO}$ ) her ikisi yanma ürünleridir. Bol miktarda oksijen varlığındaki yanma olayında  $\text{CO}_2$  sınırlı miktardaki oksijen varlığında ise  $\text{CO}$  ve  $\text{CO}_2$ 'nin her ikisi birlikte oluşur. Bu gazların evsel kaynakları gaz ocakları, odun sobaları, oda ısıtıcıları, tütün dumanı, insan solunumu ve garajda bulunan arabaların egzoz dumanlarıdır. Karbon dioksit zehirli bir gaz değildir ancak boğucu bir etkiye sahiptir (bkz. s. 533. Kimya İşbaşında). Hava sızdırmayan binalarda  $\text{CO}_2$  derişimi hacimce 2000 ppm değerine kadar ulaşabilir (dışarıdaki 300 ppm değeri ile kıyaslayınız). Gökdelenlerde ve diğer kapalı yerlerde yüksek  $\text{CO}_2$  derişimine maruz kalan çalışanlar, çok daha çabuk yorulur ve konsantrasyon güçlüğü yaşarlar.  $\text{CO}_2$  kirliliğinin çözüm yolu ise yeterince havalandırmadır.

Tıpkı  $\text{CO}_2$  gibi  $\text{CO}$  renksiz ve kokusuz bir gazdır. Ancak  $\text{CO}_2$ 'den farklı olarak  $\text{CO}$  oldukça zehirlidir.  $\text{CO}$ 'ın zehirliliği, kandaki oksijen taşıyıcısı olan hemoglobine çok güçlü bağlanabilmesinden kaynaklanır. Hemoglobindeki  $\text{Fe(II)}$  iyonuna  $\text{O}_2$  ve  $\text{CO}$ 'nın her ikisi bağlanabilir, ancak  $\text{CO}$ 'ın hemoglobine bağlanma eğilimi  $\text{O}_2$ 'nin bağlanma eğilimine oranla 200 kattan daha fazladır (bkz. Bölüm 25). Hemoglobin moleküllerine  $\text{CO}$  kuvvetle bağlandığında (karboksihemoglobin olarak adlandırılır), hemoglobinin metabolik süreçler için gerekli oksijeni taşıyamaz hale gelir. Az bir miktardaki  $\text{CO}$  bile uyuşukluk ve baş ağrısına sebebiyet verebilir. Hemoglobinin moleküllerinin yaklaşık yarısı  $\text{CO}$  ile kompleks oluşturduğunda, ölümler neticelenebilir.  $\text{CO}$  zehirlenmesine karşı en iyi ilk yardım uygulaması, etkilenen kişiyi oksijenin bol miktarda bulunduğu açık bir alana çıkarmak veya ağızdan ağza suni solunum sağlamaktır.

Sürekli sigara içenlerin kanlarındaki karboksihemoglobin derişimi sigara içmeyenlere oranla 2 ile 5 kat daha fazladır.



### Formaldehit

Formaldehit ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), laboratuvar numunelerini koruma amaçlı kullanılan nahış kokulu bir sıvıdır. Endüstriyel kullanım olarak formaldehit reçineleri, inşaatlarda yapay ahşap ve sunta gibi mobilya yapı malzemelerinde bağlayıcı ajan olarak kullanılır. Ayrıca, duvar boşluklarını doldurmada üre-formaldehit yalıtım köpükleri kullanılır. Ancak özellikle asit ve nemli ortamlarda formaldehit reçineleri ve köpükler yavaşça bozunarak formaldehiti serbest bırakırlar. Formaldehitin havadaki derişiminin düşük olması uyku sersemliği, kusma, baş ağrısı ve diğer solunum rahatsızlıklarına neden olabilir. Diğer yandan, laboratuvar testleri yüksek derişimde formaldehit solunumunun hayvanlarda kanser oluşumunu tetikleyebileceğini göstermiştir. Formaldehit günümüzde kanser yapıcı bir madde olarak sınıflandırılmıştır. Formaldehitin iç mekanlardaki havada güvenli standardı hacimce 0.1 ppm olarak belirlenmiştir.

Formaldehit indirgen bir madde olduğundan, redoks tepkimesiyle uzaklaştırılabilmesi için cihazlar imal edilmiştir. Bu cihazlarla iç mekan havası  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4$  gibi yükseltgen içeren bir hava filtresinden geçirildiğinde, formaldehit daha az tehlikeli ve daha az uçucu olan formik aside ( $\text{HCOOH}$ ) dönüştürülür. Formaldehiti uzaklaştırmada en iyi yol uygun havalandırmadır. Ancak, bir odadaki hava çok aceleyle uzaklaştırılmamalı ve odadaki havanın yenilenmesine dikkat edilmelidir. Çünkü düşük basınç, formaldehit reçinelerinin daha hızlı bozunmasına neden olur. Böylece daha fazla formaldehit serbest kalabilir.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Dünyanın atmosferi başlıca azot ve oksijen gazları yanında az miktarda çeşitli gazlardan oluşur. Atmosferde devam eden kimyasal olaylar güneş ışınları, volkanik patlamalar ve insan faaliyetlerince etkilenir.
2. Atmosferin dış bölgelerinde güneşten gelen tanecikler tarafından moleküllerin ve atomların bombardıman edil-

mesiyle kutup ışınları oluşur. Uzay mekikleri üzerindeki parlama, mekik yüzeyine tutunmuş olan moleküllerin uyarılması sonucu oluşur.

3. Stratosferdeki ozon, 200 ile 300 nm aralığında değişen zararlı UV ışınlarını soğurur ve altındaki yaşamı korur. Kloroflorokarbonlar ozon tabakasına yıllarca zarar vermektedir.

4. Volkanik patlamalar hava kirliliğine neden olabilir, stratosferdeki ozon miktarını azaltabilir ve iklimi etkileyebilir.
5. Karbon dioksitin kızıl ötesi ışımlarını soğurması sayesinde, dünyadan çıkan ışınların bir kısmı tuzaklanır ve böylece yeryüzü ısınır. CFC ve metan gibi diğer gazlarda küresel ısınmaya katkı sağlarlar.
6. Asit yağmurlarına, genellikle fosil yakıtlarının yanması ve metal sülfidlerin kavrulması sonucu oluşan kükürt dioksit ve birazda azot oksitler neden olur.
7. Fotokimyasal sisli duman, otomobil egzozlarından çıkan gazların güneş ışığı ile fotokimyasal tepkimeleri sonucu oluşur ve azot oksitleri, ozonu ve hidrokarbonları içeren karmaşık bir tepkimedir.
8. Evsel hava kirliliği radyoaktif bir gaz olan uranyumun bozunması sonucu oluşan radondan, yanma ürünleri olan karbon monoksit ve karbon dioksitten, inşaat malzemesi olarak kullanılan reçinelerin açığa çıkardığı ve uçucu bir organik molekül olan formaldehitten kaynaklanır.

## Anahtar Kelimeler

Sera etkisi, s. 914  
Mezosfer, s. 906

Fotokimyasal duman, s. 921  
Termosfer, s. 906

İyonosfer, s. 906  
Azot bağlanması, s. 903

Stratosfer, s. 906  
Troposfer, s. 906

## Sorular ve Problemler

### Dünya'nın Atmosferi

#### Tarama Soruları

- 20.1 Dünya atmosferinin katmanlarını açıklayınız.
- 20.2 Azot ve oksijen çevrimlerinin başlıca aşamalarını kısaca özetleyiniz.
- 20.3 Stratosferde süpersonik uçakların, maksimum performans için niçin yüksek irtifada uçtuklarını açıklayınız.
- 20.4 Jüpiter'in atmosferi başlıca hidrojen (%90) ve helyum (%9) içerir. Bu gaz karışımını dünya atmosferinin bileşimi ile nasıl farklılık gösterir? Neden dünya ve Jüpiter atmosferinin bileşimleri farklıdır?

#### Problemler

- 20.5 Çizelge 20.1'e bakarak, CO<sub>2</sub>'nin mol kesrini ve hacimce ppm cinsinden derişimini hesaplayınız.
- 20.6 Atmosfer basıncının 754 mmHg olduğu kuru havadaki CO<sub>2</sub>'nin kısmi basıncını (atm) hesaplayınız.
- 20.7 Stratosferin ısınması ile sonuçlanan süreçleri açıklayınız.
- 20.8 Atmosferdeki azot, oksijen ve karbon dioksit gazlarının toplam kütlelerini (kg cinsinden) hesaplayınız. (İpucu: Problem 5.106'ya ve Çizelge 20.1'e bakınız. Havanın mol kütleleri için 29.0 g/mol değerini kullanınız.)

### Atmosferin Dış Tabakalarındaki

#### Olaylar

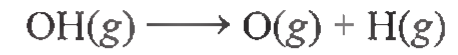
#### Tarama Soruları

- 20.9 Hangi süreçler kuzey ve güney kutup ışıklarına sebebiyet verir?

- 20.10 Uzay mekiklerinin parlama mekanizmasını test etmede astronotlar niçin oksijen gazını kullanamazlar?

#### Problemler

- 20.11 Çok reaktif olan OH radikalının (eşleşmemiş elektron içerir) atmosferdeki bazı tepkimelerde yer aldığı inanılmaktadır. O-H oksijen-hidrojen bağ entalpisi Çizelge 9.4'de 460 kJ/mol olarak verilmiştir. Buna göre aşağıdaki tepkimeyi meydana getirebilecek en yüksek dalga boylu ışımayı (nm cinsinden) hesaplayınız.



- 20.12 Kuzey ışıklarında gözlene yeşil renk. 558 nm'de elektronik olarak uyarılmış olan oksijen atomunun bir fotonu tarafından üretilir. Bu emisyonu ait iki seviye arasındaki enerji farkını hesaplayınız.

### Stratosferde Ozonun Azalışı

#### Tarama Soruları

- 20.13 Stratosferdeki O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> molekülleri tarafından güneş ışınlarının soğurulmasını kısaca açıklayınız.
- 20.14 Stratosferde ısınma etkisi gösteren işlemleri açıklayınız.
- 20.15 CFC'ların özelliklerini sıralayınız ve bu bileşiklerin dört ana kullanım alanını yazınız.
- 20.16 CFC ve azot oksitler stratosferde ozonu nasıl tahrip eder?
- 20.17 Kutupdaki ozon deliklerine ne sebep olur?
- 20.18 Ozon tahribatına volkanik patlamalar nasıl yer alırlar?



- 20.19 Stratosferde ozon tahribatını kontrol altına alma yollarını açıklayınız.
- 20.20 Bazı CFC türevlerinin etkinliğini tartışınız.

### Problemler

- 20.21 Stratosferdeki ozon miktarının, normal koşullarda(STP) yeryüzünde 3 mm kalınlığındaki bir tabakaya eşdeğer olduğunu farz edelim. Stratosferdeki ozon moleküllerinin sayısını ve kilogram cinsinden kütesini hesaplayınız. (İpucu: Dünyanın yarıçapı 6371 km ve bir kürenin yüzey alanı  $4\pi r^2$  dir.  $r$  yarıçaptır)
- 20.22** Problem 20.21'deki cevaba istinaden ve stratosferdeki ozon seviyesinin şimdiden %6 oranında düştüğünü kabul ederek, 100 yıllık sürede ozonu önceki seviyesine geri getirmek için günlük üretilmesi gereken ozonun kilogram miktarını hesaplayınız. Ozon  $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$  tepkimesiyle üretilirse, bunun için kaç kJ enerjiye ihtiyaç duyulur?
- 20.23 Freon-11 ve Freon-12'nin her ikisinde karbon tetraklorürün ( $CCl_4$ ) hidrojen florür ile tepkimesi sonucu oluşur. Bu tepkimelerin eşitliklerini yazınız.
- 20.24** Troposferde UV ışınları tarafından CFC'lar niçin bozunmazlar?
- 20.25 C—Cl ve C—F bağlarının ortalama bağ enerjileri sırasıyla 340 kJ/mol ve 485 kJ/mol'dür. Bu bilgi ışığında, neden güneş ışınması(250 nm) tarafından bir CFC molekülündeki C—Cl bağının tercihen kırıldığı açıklayınız.
- 20.26** CFC'larda olduğu gibi,  $CF_3Br$  gibi bazı brom içeren bileşiklerde, Br atomu ile başlayan benzer bir mekanizma ile ozonun bozunmasına katkıda bulunabilir:
- $$CF_3Br \longrightarrow CF_3 + Br$$
- C—Br bağ entalpisi 276 kJ/mol olarak verildiğine göre, bu bağı kırmak için gerekli olan en uzun dalga boylu ışığı hesaplayınız. Bu bileşik yalnızca troposferde mi yoksa hem troposfer hem de stratosferde mi bozunur?
- 20.27 Klor nitrat ( $ClONO_2$ ) ve klor monoksit ( $ClO$ ) moleküllerinin Lewis yapılarını yazınız.
- 20.28** HCFC-123 ( $CF_3CHCl_2$ ) ve  $CF_3CFH_2$  moleküllerinin Lewis yapılarını yazınız.

### Volkanlar

#### Tarama Soruları

- 20.29 Volkanik patlamaların iklim üzerindeki etkileri nelerdir?
- 20.30 Volkanik patlama bölgelerinde sülfür oluşumuna neden olan  $H_2S$  ve  $SO_2$  arasındaki tepkimeyi sınıflandırınız.

### Sera Etkisi

#### Tarama Soruları

- 20.31 Sera etkisi ne demektir? Bir gazı sera gazı olarak sınıflandırmak için ölçütler nelerdir?
- 20.32 Sera etkisine, neden sudan ziyade karbon dioksit rolü üzerine vurgu yapılmıştır?
- 20.33 Karbon dioksit üreten üç insan faaliyetini açıklayınız. Karbon dioksit boşaltımı için iki temel mekanizma yazınız.
- 20.34 Ormanların yok olması sera etkisine iki yolla katkıda bulunur. Bu yollar nelerdir?
- 20.35 Dünya nüfusundaki artış sera etkisini nasıl artırır?
- 20.36 Ozon bir sera gazı mıdır? Eğer öyleyse, ozon molekülünün titreşim yapabileceği üç şema çiziniz?
- 20.37 CFC ve türevlerinin yeryüzü sıcaklığı üzerine etkileri nelerdir?
- 20.38 Metan ve karbon dioksit oranla CFC'lar niçin daha etkili sera gazlarıdır?

### Problemler

- 20.39 Çinko sülfürün ( $ZnS$ ) yıllık üretimi  $4.0 \times 10^4$  tondur. Çinko metali elde etmek için bu kadar  $ZnS$ 'ün kavrulmasıyla açığa çıkan  $SO_2$  miktarını ton cinsinden hesaplayınız.
- 20.40** Kalsiyum oksit ya da sönmemiş kireç ( $CaO$ ) çelik yapımı, çimento üretimi ve kirlilik kontrolünde kullanılır. Sönmemiş kireç  $CaCO_3$ 'ün termal bozunması ile üretilir:
- $$CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$$
- Birleşik Devletlerde yıllık  $CaO$  üretimi  $1.7 \times 10^{10}$  kg olduğuna göre, bir yılda atmosfere salınan  $CO_2$  miktarını (kg olarak) hesaplayınız.
- 20.41 İki atomlu bir molekülün molar ısı kapasitesi  $29.1 J/K \cdot mol$ 'dür. Atmosferin sadece azot gazı içerdiğini ve ısı kaybının olmadığını farz edelim. Atmosferin gelecek 50 yıl boyunca  $3^\circ C$  ısınması durumunda, bunun için toplam ısı girişini kJ biriminde hesaplayınız.  $1.8 \times 10^{20}$  mol iki atomlu molekül varsa, bu miktar ısı,  $0^\circ C$ 'deki kaç kilogram buz (Kuzey ve Güney Kutbunda) eritecektir? (Suyun molar erime ısı  $6.01 kJ/mol$ 'dür.)
- 20.42** Bölümde de bahsedildiği gibi, etan ve propan gibi hidrokarbonların stratosfere püskürtülmesiyle Cl atomları ortadan kaldırılabilir. Bu yöntemin büyük ölçekte ve uzun bir süre kullanılması durumunda sakıncaları nelerdir?

### Asit Yağmuru

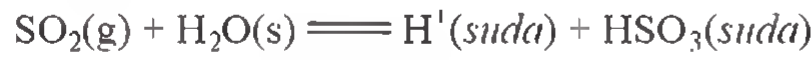
#### Tarama Soruları

- 20.43 Asit yağmuru olayından en çok sorumlu olan gazı adlandırınız?

- 20.44 Asit yağmurlarının tic zararlı etkisini sıralayınız.
- 20.45 Asit yağmuruna neden olan iki sanayi işlemini kısaca tartışınız.
- 20.46 Asit yağmurunu kontrol etme yollarını tartışınız.
- 20.47 Su ve kükürt dioksitin her ikisinde polar moleküllerdir ve geometrileri benzerdir. SO<sub>2</sub> için temel bir sera gazı olarak düşünülmez?
- 20.48 Bir asit-baz tepkimesi ile SO<sub>2</sub>'nin CaO tarafından uzaklaştırılmasını (CaSO<sub>3</sub> oluşur) açıklayınız.

### Problemler

- 20.49 Bir elektrik güç santrali yıllık olarak, kütlece %2,4 kükürt içeren  $3.1 \times 10^7$  kg kömür yakmaktadır. Normal koşullarda(STP) salınan SO<sub>2</sub> hacmini hesaplayınız.
- 20.50** Stratosferdeki belirli bir bölgede SO<sub>2</sub> derişimi hacimce 0,16 ppm'dir. SO<sub>2</sub> gazı yağmur suyunda aşağıdaki gibi çözünür:



Bu tepkimenin denge sabiti  $1.3 \times 10^{-2}$  olarak verildiğine göre, yağmur suyunun pH değerini hesaplayınız. Tepkimenin SO<sub>2</sub>'nin kısmi basıncını etkilemediğini kabul ediniz.

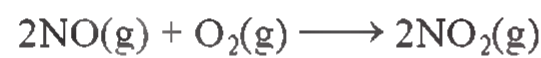
### Fotokimyasal Sisli Duman

#### Tarama Soruları

- 20.51 Fotokimyasal duman nedir? Fotokimyasal duman oluşumuna neden olan etkenleri sıralayınız.
- 20.52 Birincil ve ikincil kirleticiler nelerdir?
- 20.53 Fotokimyasal dumanın kahverengi olmasından sorumlu olan gazı belirtiniz.
- 20.54 Ozon ve karbon monoksitin güvenli sınırları hacimce 120 ppb ve 9 ppm'dir. Ozon neden daha düşük bir limite sahiptir?
- 20.55 Fotokimyasal duman oluşumunu en aza indirmek için yollar öneriniz.
- 20.56 Atmosferin hangi bölgesinde ozon yararlıdır? Hangi bölgesinde zararlıdır?

### Problemler

- 20.57 Azot dioksit oluşumunu:



basit bir tepkime kabul edelim (a) Bu tepkimenin hız yasasını yazınız. (b) Belirli bir sıcaklıkta bir hava numunesi, hacimce 2,0 ppm NO ile kirlenmiştir. Bu koşullar altında hız yasası basitleştirilebilir mi? Eğer basitleştirilebilirse, basitleştirilmiş hız yasasını yazınız. (c) (b)'de tanımlanan koşullar altında, tepkimenin yarılanma ömrü  $6,4 \times 10^3$  dakika olarak hesaplanmıştır. Eğer NO'nun başlangıç derişimi 10 ppm olsaydı, yarılanma ömrü ne olurdu?

- 20.58** Peroksiasetil nitrat (PAN)'ın gaz fazı bozunması birinci derece kinetiğe uymaktadır:



Bu tepkimenin hız sabiti  $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 'dir. PAN derişimi hacimce 0,55 ppm olduğunda, tepkimenin bozunma hızını M/s olarak hesaplayınız. Tepkimenin STP'de olduğunu kabul ediniz.

- 20.59 Bir şehirde, dumanlı bir günde ozon derişimi hacimce 0,42 ppm olarak verilmiştir. Sıcaklık ve basınç sırasıyla 20,0°C ve 748 mmHg olduğunda, ozonun kısmi basıncını (atm) ve her bir litre havada bulunan ozon moleküllerinin sayısını hesaplayınız.
- 20.60** Aşağıdaki koşullardan hangisi fotokimyasal duman oluşumu için en uygundur? (a) Haziran ayı gecesinde Gobi çölü. (b) Temmuz ayı saat 1.0'de New York şehri. (c) Ocak ayı gecesinde Boston. Seçiminizi açıklayınız.

### Evsel Kirlilik

#### Tarama Soruları

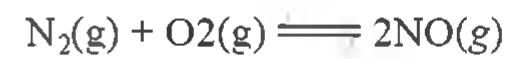
- 20.61 Başlıca evsel kirlilikleri ve kaynaklarını sıralayınız.
- 20.62 Evsel kirlilikle mücadele etmenin en iyi yolu nedir?
- 20.63 Garaj gibi zayıf havalandırmaya sahip bir yerde araba motorunu başıboş çalışır durumda bırakmanın tehlikesi nedir?
- 20.64 Radonu evsel bir kirlilik yapan özelliklerini açıklayınız. Eğer <sup>222</sup>Rn daha uzun bir yarılanma ömrüne sahip olsaydı, daha çok tehlikeli olur muydu?

### Problemler

- 20.65 Hacimce  $8,00 \times 10^2$  ppm CO derişimi insanlar için öldürücü olarak kabul edilir. 17,6 m uzunluğunda, 8,80 m genişliğinde ve 2,64 m yüksekliğindeki kapalı bir odada öldürücü derişimde bulunan, minimum CO kütleini gram olarak hesaplayınız.
- 20.66** 18,0°C ve 747 mmHg'daki 5,0 L'lik bir kirlili hava, kireçli sudan [Ca(OH)<sub>2</sub>'in sulu bir çözeltisi] geçirilmiş, böylece mevcut CO<sub>2</sub>'in tamamı CaCO<sub>3</sub> olarak çöktürülmüştür. Çöken CaCO<sub>3</sub> miktarı 0,026 g ise, hava numunesindeki CO<sub>2</sub>'nin hacimce yüzdesini hesaplayınız.

### Ek Problemler

- 20.67 Aşağıdaki moleküllerin zararlı etkilerini kısaca açıklayınız: O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>3</sub>COOONO<sub>2</sub> (PAN), Rn.
- 20.68** Aşağıdaki tepkimenin denge sabiti ( $K_p$ ) 25°C'de  $4,0 \times 10^{-31}$  ve 1100°C'de  $2,6 \times 10^{-6}$  olarak verilmiştir:



Bu tepkime endotermik mi yoksa ekzotermik midir? (1100°C sıcaklık, çalışan bir otomobilin motor sıcaklığıdır.)



- 20.69 Bölümde içerisinde bahsedildiği gibi, karbon monoksitin hemoglobine karşı ilgisi oksijene oranla çok daha fazladır. (a) Aşağıdaki tepkime için denge sabiti ifadesini ( $K_d$ ) yazınız:



Burada,  $\text{HbO}_2$  ve  $\text{HbCO}$  sırasıyla oksijenli hemoglobin ve karboksihemoglobindir. (b) Sigara içen bir insanın solunmuş olduğu havanın bileşimi  $1.9 \times 10^{-6}$  mol/L CO ve  $8.6 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{O}_2$ 'dir.  $K_d$  değeri  $37^\circ\text{C}$ 'de 212 olarak verildiğinde,  $[\text{HbCO}]/[\text{HbO}_2]$  oranını hesaplayınız.

- 20.70 Bilim insanlarının atmosferdeki  $\text{CO}_2$  derişiminin giderek arttığı gerçeğini desteklemek amacıyla, karbon dioksiti izlemek yerine diğer bir gaz öneriniz.
- 20.71 1991 yılında naylon sentezi sırasında azot oksitin de ( $\text{N}_2\text{O}$ ) üretildiği ortaya çıktı. Atmosfere karışan bu bileşik, hem stratosferde ozonun incelmesine hem de sera etkisine katkıda bulunur. (a) Stratosferde  $\text{N}_2\text{O}$  ve oksijen atomları arasındaki tepkime sonucu azot oksit ( $\text{NO}$ ) oluşturan eşitliği yazınız. NO daha sonra ozon tarafından yükseltgenerek azot dioksiti oluşturur. (b)  $\text{N}_2\text{O}$ , karbon dioksitten daha etkili bir sera gazıdır? Açıklayınız. (c) Naylon üretiminde ara ürünlerden biride adipik asittir  $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$ . Her yıl yaklaşık  $2.2 \times 10^9$  kg adipik asit tüketilir. Üretilen her bir mol adipik asit başına 1 mol  $\text{N}_2\text{O}$ 'nun oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu işlem sonucu her yıl parçalanabilecek olan  $\text{O}_3$ 'ün maksimum mol sayısı nedir?
- 20.72 Başlangıçta pH'sı 7.0 olan bir bardak su, deniz seviyesinde  $20^\circ\text{C}$ 'de kuru havaya maruz bırakılmıştır. Atmosferdeki  $\text{CO}_2$  ile suda çözünen  $\text{CO}_2$  dengeye ulaştığında, suyun pH'sını hesaplayınız.  $20^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CO}_2$  için Henri kanunu sabiti 0.032 mol/L atm olarak verilmiştir. (İpucu: Buharlaşma sonucu su kaybının olmadığını kabul ediniz ve Çizelge 20.1'i kullanarak  $\text{CO}_2$ 'ın kısmi basıncını hesaplayınız. (Cevabınız kabaca yağmur suyunun pH'sına eşdeğer olmalıdır.)
- 20.73 14 m x 10 m x 3 m ölçülerindeki bir zemin kat, yüksek bir radon içeriğine sahiptir. Zemin katın çevresinden izole edildiği ve herhangi bir hava değişiminin olmadığı bir günde,  $^{222}\text{Rn}$ 'nin kısmi basıncı  $1.2 \times 10^{-6}$  mmHg olarak ölçülmüştür. Başlangıçtaki ve 31 gün sonundaki  $^{222}\text{Rn}$  izotoplarının ( $t_{1/2} = 3.8$  gün) sayısını hesaplayınız. STP koşullarını kabul ediniz.

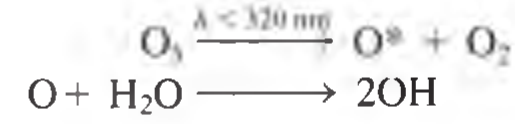
- 20.74 Troposferde ozon aşağıdaki adımlar sonucu oluşur:



İlk basamak görüntür ışığın soğurulması ile başlar ( $\text{NO}_2$  kahverengi bir gazdır).  $25^\circ\text{C}$ 'de basamak (1)'in gerçekleşmesi için gerekli olan en uzun dalga

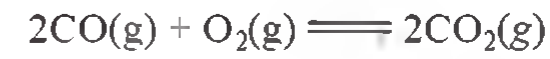
boyunu hesaplayınız [İpucu: İlk olarak basamak (1) için  $\Delta H$  ve  $\Delta U$  hesaplanır. Daha sonra  $\Delta U$ 'dan  $\text{NO}_2$  bozunması için dalga boyunu tespit ediniz.]

- 20.75 Hidroksil radikali ( $\text{OH}$ ) troposferde sadece eser miktarda bulunmasına rağmen, atmosfer kimyasında merkezi bir rol oynar. Çünkü OH radikali güçlü bir yükseltgen olup bazı CFC türevlerinin (bkz. s. 912) yanı sıra çoğu kirleticiler ile tepkimeye girebilir. Hidroksil radikali aşağıdaki tepkime sonucu oluşur:



Burada  $\text{O}^*$  elektronik olarak uyarılmış bir atomu gösterir. (a) Troposferde  $\text{O}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  derişimleri oldukça büyük olmasına rağmen OH derişiminin niçin çok küçük olduğunu açıklayınız. (b) OH radikalini hangi özelliği güçlü bir yükseltgen reaktif yapar? (c) OH ve  $\text{NO}_2$  arasındaki tepkime asit yağmuruna katkı yapar. Bu işlem için bir tepkime yazınız. (d) Hidroksil radikali  $\text{SO}_2$ 'yi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'e yükseltgeyebilir. Bunun için ilk adımı nőtür  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 'ün oluşumudur. Bu daha sonra  $\text{O}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  ile tepkimeye girerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve hidroperoksil radikali ( $\text{HO}_2$ ) oluşturur. Bu işlemlerin tepkimelerini yazınız.

- 20.76 Aşağıdaki tepkimenin



denge sabiti ( $K_p$ )  $25^\circ\text{C}$ 'de  $1.4 \times 10^{90}$  olarak verilmiştir. Bu çok büyük değere rağmen, troposferde CO niçin tamamen  $\text{CO}_2$ 'e dönüştürülmez?

- 20.77 İyi izole edilmiş bir kabinde, birisi karbon monoksit zehirlenmesi sonucu ölü olarak bulunmuştur. Araştırmalar, bir bütan ısıtıcısı üzerinde suyu ısıtmak için kararmış bir kovanın kullanıldığını göstermiştir. Isıtıcının herhangi bir sızıntısının olmadığı ve normal çalışır bir vaziyette olduğu anlaşılmıştır. Bu kişinin ölüm nedenini, uygun bir eşitlik yazarak açıklayınız.
- 20.78 Günümüzde atmosferdeki karbon dioksit miktarı genellikle endüstrileşmeden önceki günlerle karşılaştırılmaktadır. Ağaç halkalarını ve kutup buzlarında hapsedilmiş havayı kullanarak, bilim insanlarının bu kıyaslamayı nasıl yaptıklarını açıklayınız.
- 20.79 Aşağıdaki karikatürde komik olan nedir?

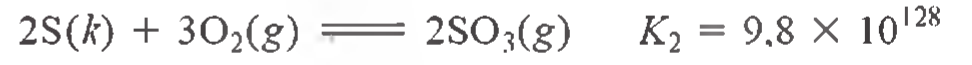
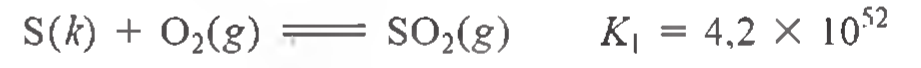


- 20.80** Aşağıdaki bağ entalpilerini kullanarak ClO'nun standart oluşum entalpisini ( $\Delta H_f^\circ$ ) hesaplayınız: Cl<sub>2</sub>: 242.7 kJ/mol; O<sub>2</sub>: 498.7 kJ/mol; ClO: 206 kJ/mol.
- 20.81** Metil bromür (CH<sub>3</sub>Br, k.n. 3,6°C) böcekleri ve yabancı otları kontrol etmek için bir toprak tütstisi olarak kullanılır. aynı zamanda denize ait bir yan ürünüdür. C—Br bağının foto ayrışması sonucu oluşan Br atomları, ozon ile tepkime verebilir. Bu tepkime Cl ile ozonun tepkimesine benzer fakat daha etkili gerçekleşir. Troposferde CH<sub>3</sub>Br'ün foto ayrışmaya uğraması beklenebilir mi? C—Br bağının bağ entalpisini yaklaşık 293 kJ/mol'dür.
- 20.82** Dünya üzerindeki birim alana gelen etkin güneş ışıması 342 W/m<sup>2</sup> dir. Bu ışımanın 6.7 W/m<sup>2</sup> si atmosferde 14993 nm dalga boyunda, CO<sub>2</sub> tarafından soğutulur. 1 m<sup>2</sup> lik bir alanda, bu dalga boyunda CO<sub>2</sub> tarafından saniyede kaç tane foton soğutulur? (1W = 1 J/s)
- 20.83** Bölüm içerisinde bahsedildiği gibi, her yıl yaklaşık 50 milyon ton kükürt dioksit atmosfere bırakılmaktadır. (a) Sonuçta SO<sub>2</sub>'nin %20'si H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e dönüştüğü düşünülürse, oluşan asit yağmurunun zarar verebileceği 480 kg'lık mermer heykel sayısını hesaplayınız. Hesaplama, asit yağmurunun heykellerin toplam kütlelerinin sadece %5'ini oluşturan yüzey alanına zarar verdiğini kabul ediniz. (b) Asit yağmurunun verdiği zarar açısından, diğer arzu edilmeyen sonuç nedir?
- 20.84** Peroksiasetil nitrat (PAN) aşağıdaki gibi ısısal bozunmaya uğrar:
- $$\text{CH}_3(\text{CO})\text{OONO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{OO} + \text{NO}_2$$
- Tepkimenin 25°C'deki hız sabiti  $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  dir. Sıcaklığın yaklaşık -40°C olduğu troposfer ve stratosfer arasındaki sınırdaki hız sabiti  $2,6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  e

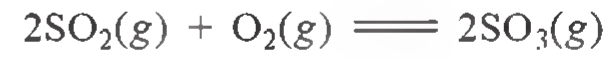
düşmektedir. (a) PAN bozunmasının aktivasyon enerjisini hesaplayınız. (b) Tepkimenin 25°C'de yarılanma ömrü (dakika olarak) nedir?

- 20.85** Arktik veya Antartika'dan elde edilen buz çekirdeklerinden, geçmişe ait sıcaklıklar nasıl belirlenmektedir. (İpucu: Hidrojen ve oksijenin kararlı izotoplarına bakınız. Buharlaşma için gerekli enerji, farklı izotoplar içeren H<sub>2</sub>O moleküllerinin kütlelerine nasıl bağlıdır? Bir buz çekirdeğinin yaşını nasıl belirlersiniz?)

- 20.86** Troposferdeki SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> arasındaki denge, asit yağmur oluşumunu anlamamız için önemlidir. 25°C'de aşağıdaki bilgileri kullanarak:



şu tepkimenin denge sabitini hesaplayınız:



- 20.87** Sayfa 919'da incelenen SO<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e dönüşüm tepkimesinde, her adımdaki türlerin Lewis yapılarını çizin.

- 20.88** Eskiden HO<sub>3</sub> radikali, atmosferdeki OH radikallerinin geçici kaynağı olarak düşünülmüştü. Bu türlerin Lewis yapılarını çizin.

- 20.89** Hava durumu ve iklim arasındaki fark nedir? Washington D.C.'nin doğu kıyılarından Güney eyaletlerine kadar olan bölgeye 2010 yılının kış aylarında rekor sayıda kar düşmüştür. Bu vaka küresel ısınmaya, karşı bir delil olarak alınabilir mi? Küresel ısınmanın gerçekten sorumlu olabileceği bir olay önerebilirmisiniz?

## Yorumlama, Modelleme ve Tahmin

- 20.90** Birleşik Devletlerde bir yolcu arabasının ürettiği yıllık ortalama karbon dioksit üretimini (kg olarak) hesaplayınız.
- 20.91** Aşağıdakiler stratosferde yaygın olan tepkimelerdir:
- $\text{NO}_2(g) \longrightarrow \text{NO}(g) + \text{O}(g)$
  - $\text{N}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + \text{O}(g)$
  - $\text{H}_2(g) + \text{O}(g) \longrightarrow \text{OH}(g) + \text{H}(g)$
  - $\text{CH}_4(g) + \text{O}(g) \longrightarrow \text{OH}(g) + \text{CH}_3(g)$

Öncelikle, hesaplama yapmadan her bir tepkimenin ekzotermik mi veya endotermik mi olduğunu tahmin ediniz. Daha sonra tepkimelerin  $\Delta H^\circ$  değerlerini hesaplayınız, tahminleriniz ve hesapladığınız değerleri yorumlayınız.

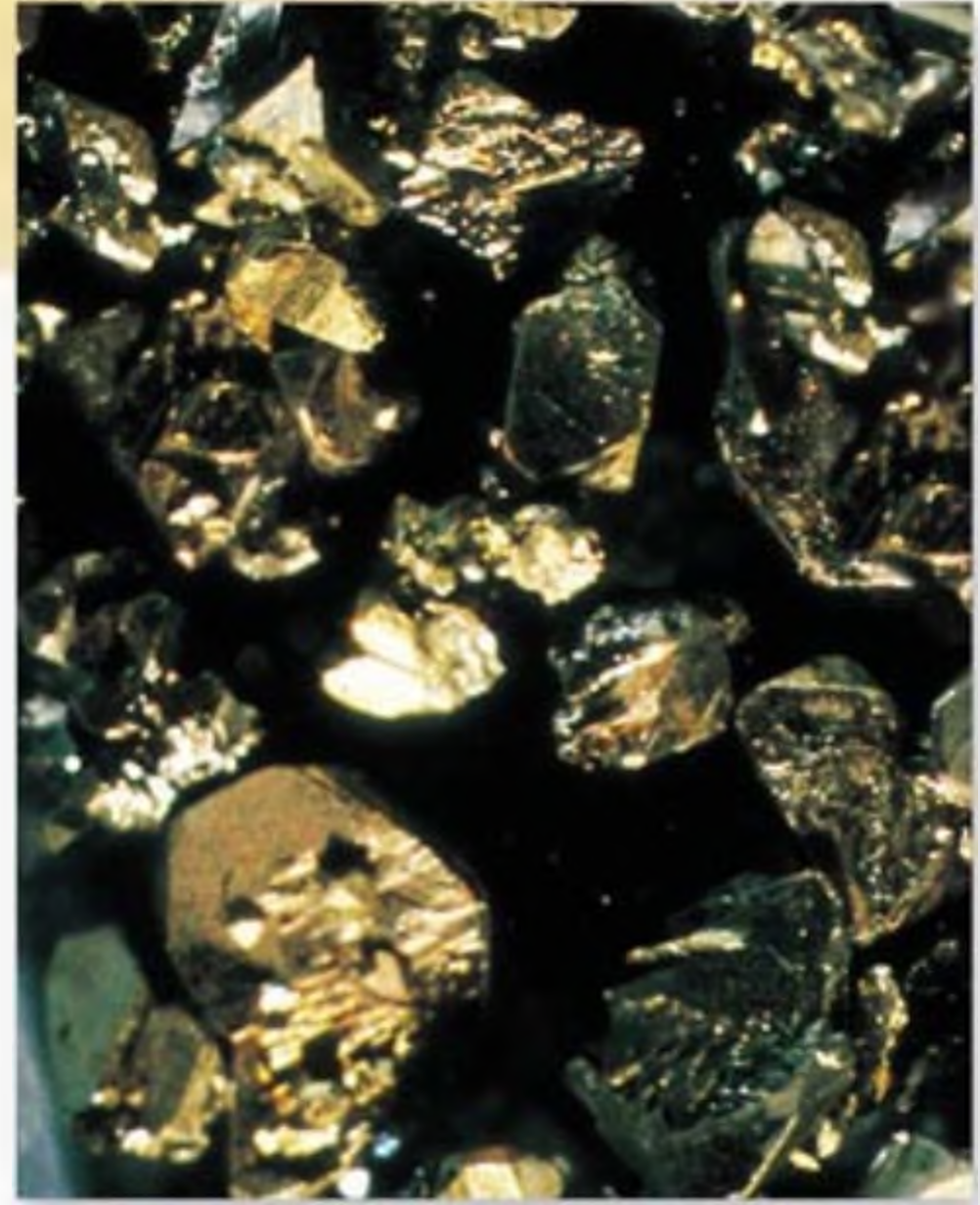
## Alıştırmaların Cevapları

**20.1**  $1,12 \times 10^3 \text{ mm}$ . **20.2** H<sub>2</sub>O. **20.3**  $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ .



# Bölüm 21

## Metalurji ve Metaller Kimyası



Taç eteri olarak adlandırılan bir organik bileşiğin sodyum katyonu kompleksi ve sodyum anyonundan oluşan tuz kristalleri.

### Bölüm Başlıkları

- 21.1 Metallerin Bulunuşu
- 21.2 Metalurjik Süreçler
- 21.3 Elektriksel İletkenliğin Band Kuramı
- 21.4 Metalik Özelliklerde Periyodik Eğilimler
- 21.5 Alkali Metaller
- 21.6 Toprak Alkali Metaller
- 21.7 Alüminyum

### Toplu Bakış

- Önce çeşitli metalleri içeren cevherlerin oluşumunu inceleyeceğiz. (21.1)
- Sonra cevher hazırlamadan başlayarak metallerin üretimine kadar işlem basamaklarını inceleyeceğiz. Daha çok, demir metalurjisine ve çelik üretimine odaklanacağız. Ancak, bazı metal saflaştırma yöntemlerini de inceleyeceğiz. (21.2)
- Ardından katıların özelliklerini ve band kuramının iletkenler (metaller) ve yalıtkanlar arasındaki farkı nasıl açıkladığını göreceğiz. Daha sonra yarı iletkenlerin özgül özelliklerini inceleyeceğiz. (21.3)
- Metalik özelliklerdeki periyodik eğilimlere kısaca göz atacağız. (21.4)
- Alkali metallerden sodyum ve potasyumu tartışarak bunların özellikleri, bileşikleri ve kullanım alanları üzerine yoğunlaşacağız. (21.5)
- Toprak alkali metallerden magnezyum ve kalsiyumu tartışarak bunların özellikleri, bileşikleri ve kullanım alanları üzerine yoğunlaşacağız. (21.6)
- Son olarak 3A Grubu metali alüminyumun elde edilmesi, özellikleri, bileşikleri ve kullanım alanlarını inceleyeceğiz. (21.7)

Buraya kadar çoğunlukla kimyasal bağ kuramları, moleküller arası kuvvetler, kimyasal tepkime hızları ve mekanizmaları, denge, termodinamik yasaları ve elektrokimyanın temel ilkeleri üzerinde durduk. Bu konuların kavranması için baş grup metal elementleri ve bunların bileşiklerinin incelenmesi gerekir.

Metal üretimi ve kullanımı insanlık tarihinin erken dönemlerine kadar uzanır. Örneğin arkeologlar, Sri Lanka tarihli yerleşimlerinde MS ilk bin yıla ait çelik üretim fırınlarını ve bunları çalıştırmak için muson rüzgarlarının kullanıldığına dair kanıtları bulmuşlardır. Bu fırınlar keskinliği ve dayanıklılığı bilinen destansı şam kılıçlarının yapıldığı çelik üretiminde yıllarca kullanılmıştır.

Bu bölümde baş grup metal elementlerinin çıkarılması, arındırılması ve saflaştırılması yöntemlerini inceleyerek bazı özelliklerine göz atacağız. Özellikle (1) metallerin bulunuşu ve üretimi (2) bazı bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (3) çağdaş toplumlarda kullanışları ve biyolojik sistemlerdeki rollerini vurgulayacağız.

## 21.1 Metallerin Bulunuşu

Çoğu metaller minerallerinden elde edilirler. **Mineral** bir kimyasal bileşim aralığında doğal olarak bulunan bir maddedir. Elde edilmek istenen bir metalin ekonomik üretimi için yeterince metal içeren mineral **cevher** olarak bilinir. Çizelge 21.1’de başlıca mineral türleri, Şekil 21.1’de ise metallerin minerallerine göre sınıflandırılması verilmektedir.

Yer kabuğunda mineralleri halinde en çok bulunan metaller alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, titanyum ve mangandır (bak. s. 49). Deniz suyu,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  gibi bazı metal iyonlarını içeren zengin bir metal iyonları kaynağıdır. Ayrıca okyanus dibinin engin alanları, başta mangan olmak üzere demir, nikel, bakır ve kobalt kimyasal olarak birleşmiş halde içeren *mangan nodülleriyle* kaplıdır. (Şekil 21.2).

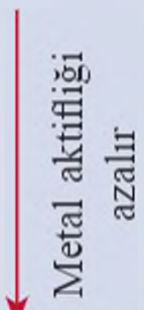
**Çizelge 21.1** Başlıca Mineral Türleri

Tür	Mineraller
Elementel metaller	Ag, Au, Bi, Cu, Pd, Pt
Karbonatlar	$\text{BaCO}_3$ (viterit), $\text{CaCO}_3$ (kalsit, kireçtaşı), $\text{MgCO}_3$ (magnezit), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (dolomit), $\text{PbCO}_3$ (kerusit), $\text{ZnCO}_3$ (simitsonit)
Halojenitler	$\text{CaF}_2$ (florit), NaCl (halit), KCl (silvit), $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (kriyolit)
Oksitler	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (boksit), $\text{Al}_2\text{O}_3$ (korundum), $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetit), $\text{Cu}_2\text{O}$ (kuprit), $\text{MnO}_2$ (pirolusit), $\text{SnO}_2$ (kasiterit), $\text{TiO}_2$ (rutil), ZnO (zinkit)
Fosfatlar	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfat kayası), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroksiapatit)
Silikatlar	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (beril), $\text{ZrSiO}_4$ (zirkon), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit), $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (talk)
Sülfürler	$\text{Ag}_2\text{S}$ (arjentit), CdS (grinokit), $\text{Cu}_2\text{S}$ (kalkosit), $\text{FeS}_2$ (pirit), HgS (simmabar), PbS (galen), ZnS (sifalerit)
Sülfatlar	$\text{BaSO}_4$ (barit), $\text{CaSO}_4$ (anhidrit), $\text{PbSO}_4$ (anglesit), $\text{SrSO}_4$ (selestit), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (epsomit)



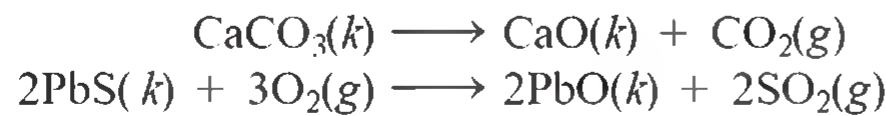


**Çizelge 21.2** Bazı Yaygın Metallerin İndirgenme Yöntemleri

	Metal	İndirgenme Yöntemi
	Lityum, sodyum, magnezyum, kalsiyum	Erimiş klorürlerin elektrolitik indirgenmesi
	Alüminyum	Susuz oksitin elektrolitik indirgenmesi (kriyolitte erimiş)
	Krom, mangan, titanyum, vanadyum, demir, çinko	Metal oksitlerin daha elektropozitif bir metal ya da kok ve karbon monoksit ile indirgenmesi
	Cıva, gümüş, platin, bakır, altın	Bu metaller elementel (bileşikleri halinde değil) olarak bulunur ya da sülfürlerinin kavrulmasıyla elde edilirler

## Metal Üretimi

Metaller bileşiklerinde her zaman pozitif yükseltgenme basamaklarında olduklarından, serbest metal eldesi bir indirgenme işleminden ibaret olur. Bunun için cevher öncelikle indirgenmeye daha uygun bir hale dönüştürülmelidir. Örneğin cevher uçucu safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla ve aynı zamanda karbonat ve sülfürlerin kolayca saf metallere indirgenebilecek oksitlere dönüştürülmesi için *kavrulabilir*:

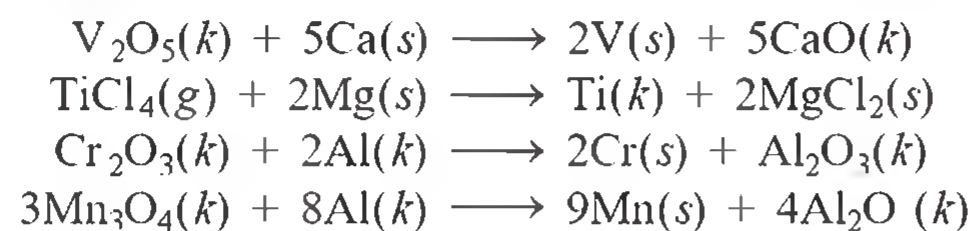


Bu son eşitlik, sülfürlerin oksitlere dönüştürülmesi işleminin, kötü şöhretli bir hava kirleticisi olan kükürt dioksitin ana kaynağı olduğunu göstermektedir (s.919).

Saf metalin bileşiği indirgemeye nasıl elde edileceği o metalin standart indirgenme potansiyeline bağlıdır (bak. Çizelge 18.1). Çizelge 21.2 bazı metallerin indirgenmesi için uygulanabilecek olan işlemleri göstermektedir. Günümüzde en önemli metalurjik işlemler, *yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen pirometalurji*dir. Bu işlemlerde indirgenme olayı kimyasal ya da elektrolitik olarak yapılabilir.

## Kimyasal İndirgeme

Daha elektropozitif bir metali, elektropozitifliği az olan bir metalin bileşiğinden ayırması için, indirgenme reaktifi olarak yüksek sıcaklıkta kullanabiliriz:

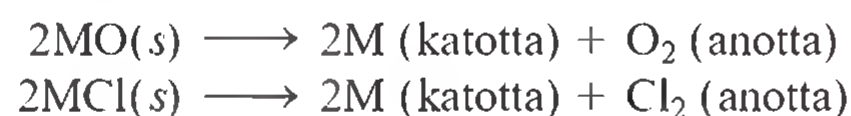


Bazen, tungsten (VI) oksitten metalik tungsten (ampüllerde kullanılır) üretiminde olduğu gibi moleküler hidrojen bile indirgenme reaktifi olarak kullanılabilir:



## Elektrolitik İndirgeme

Elektrolitik indirgeme sodyum, magnezyum ve alüminyum gibi çok elektropozitif metaller için uygundur. İşlem çoğunlukla eritilmiş metal oksit ya da metal halojenürler üzerinde gerçekleştirilir:

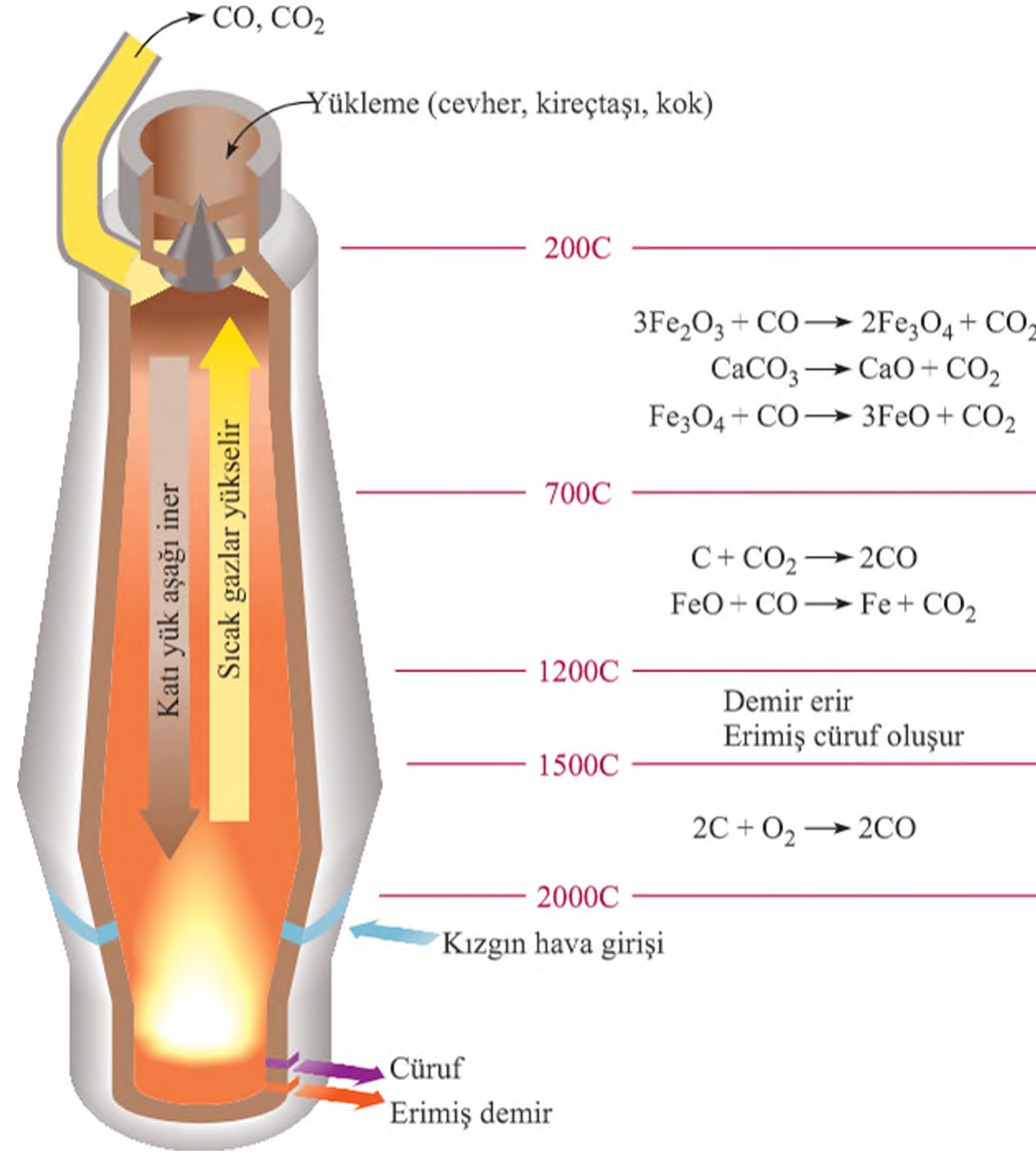


Bu özel işlemler bu bölümde daha sonra açıklanacaktır.

Daha elektropozitif metal daha negatif standart indirgenme elektrot potansiyeline sahiptir (bak. Çizelge 18.1)



**Şekil 21.3** Yüksek fırın. Demir cevheri, kireç taşı ve kok üstten yüklenir. Demir, cevherden karbonla indirgenerek elde edilir.

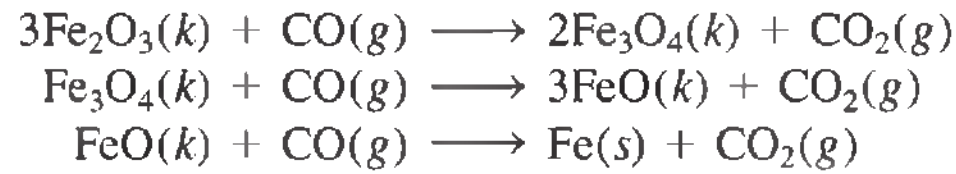


$\text{FeS}_2$ 'den demir üretimi  $\text{SO}_2$  oluşumu ve asit yağmurlarına yol açar (bak. Kesim 20.6).

Cevherdeki safsızlıklar ile eriyik karışımı oluşturarak safsızlıkların kolayca uzaklaştırılmasında kullanılan  $\text{CaCO}_3$  ve diğer bileşikler, *artıkan* olarak adlandırılır.

## Demir Metalurjisi

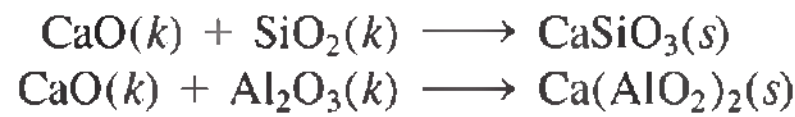
Demir yer kabuğunda pirit ( $\text{FeS}_2$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , genellikle  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  biçiminde gösterilir) gibi bir çok mineralde bulunur. Bunlar içinde özellikle hematit ve magnetit demir üretimi için daha uygundur. Demirin metalurjik olarak işlenmesi bu minerallerin karbonla (kok olarak) yüksek fırında kimyasal yolla indirgenmesini kapsar (Şekil 21.3). Zenginleştirilmiş demir cevheri, kireç taşı ( $\text{CaCO}_3$ ) ve kok üstten fırına yüklenir. Fırın tabanından kavurucu hava yukarıya doğru basılır ve *yüksek fırın* adı buradan gelir. Oksijen gazı koktaki karbonla daha çok karbon monoksit olmak üzere bir miktarda karbon dioksit oluşturur. Bu tepkimeler oldukça ekzotermiktir ve sıcak CO ve  $\text{CO}_2$  gazları yükseldikçe, farklı sıcaklık bölgelerinde demir oksitlerle Şekil 21.3'te gösterilen tepkimeleri verir. Demir üretiminde kilit adımlar şunlardır:



Kireç taşı fırında şöyle bozunur:



Daha sonra, kalsiyum oksit demirdeki başlıca safsızlıklar olan kum ( $\text{SiO}_2$ ) ve alüminyum oksitle ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aşağıdaki tepkimeleri verir:



Kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat karışımı fırın sıcaklığında erimiş halde kalır ve *cüruf* olarak adlandırılır.

Cevher fırın tabanına doğru ilerledikçe büyük bir bölümü demire indirgenmiş olur. Fırının alt bölümlerindeki sıcaklık saf olmayan demirin erime noktasının üzerinde olduğundan daha alt seviyedeki erimiş demir toplama kaplarına doğru itilir. Daha düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle cüruf erimiş demirin üstünde bir tabaka oluşturur ve Şekil 21.3'te gösterildiği gibi bu düzeyden alınır.

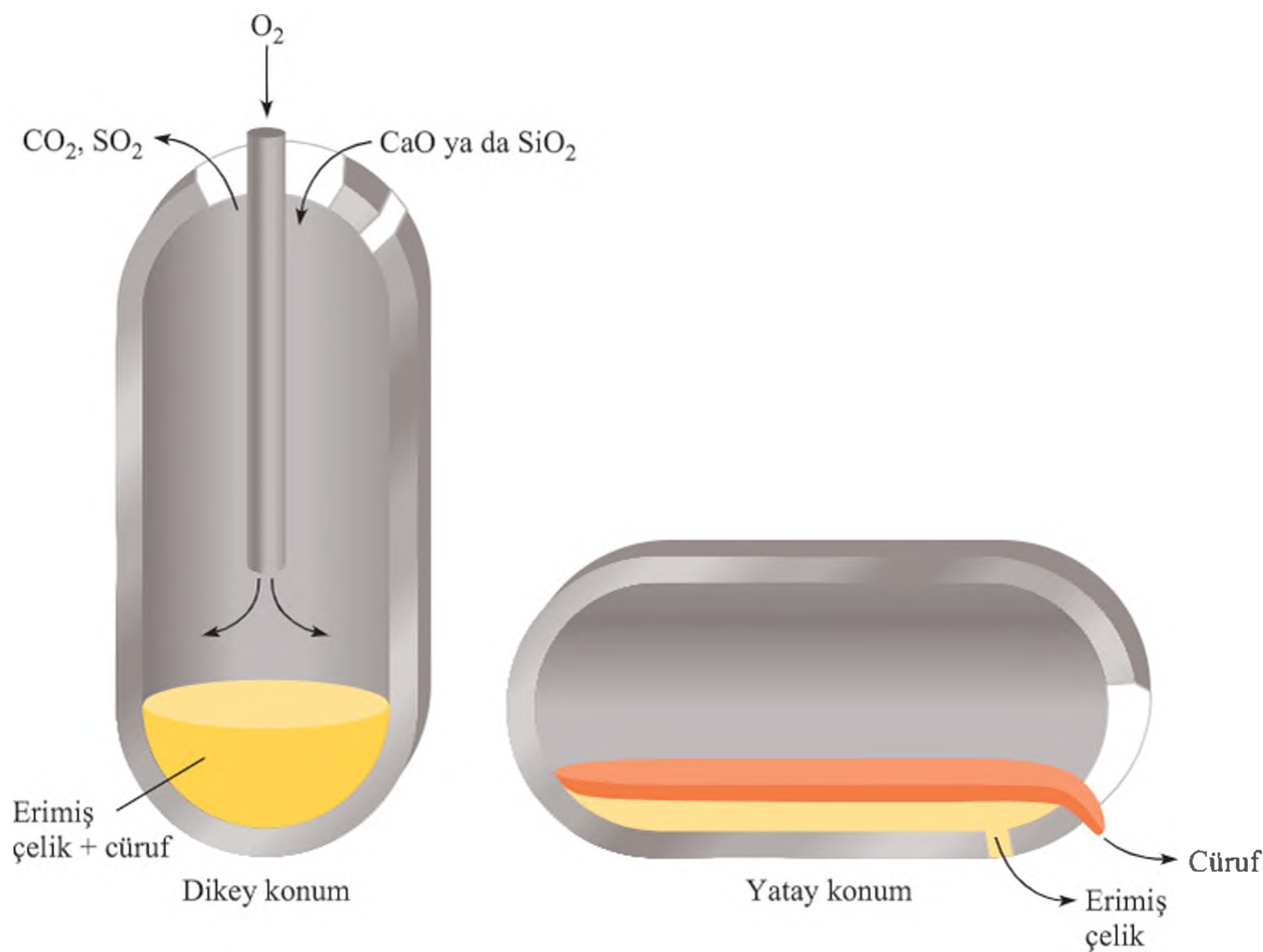
Bu yolla elde edilen demir pek çok safsızlıklar içerir ve buna *pik demir* denir. Bu demir, % 5'ten çok karbon ve bir miktar silisyum, fosfor, mangan ve kükürt içerebilir. Bu safsızlıkların bir bölümü silikat ve fosfat minerallerinden gelirken karbon ve kükürt koktan gelir. Pik demir tanecikli ve kırılmandır. Göreceli olarak düşük erime noktasına sahiptir (1180 °C dolayında) ve bu nedenle eritilip çeşitli biçimlerde kalıplanabilir. *Dökme demir* de denilmesinin nedeni budur.

## Çelik Üretimi

Çelik üretimi en önemli metal endüstrilerinden biridir. Birleşik Devletler'de yıllık çelik tüketimi 100 milyon tonun üzerindedir. Çelik yüzde 0,03-1,4 arasında karbonla birlikte değişen miktarlarda diğer elementleri içeren demir alaşımıdır. Geniş kullanım alanı sağlayan elverişli özellikleri, çeliğin kimyasal bileşimine ve özel bir çelik türünün ısıtılmasına bağlıdır.

Demir üretimi esas olarak bir indirgeme işlemiyken (demir oksitlerin metalik demire dönüştürülmesi), demirin çeliğe dönüştürülmesi temel anlamda, istenmeyen safsızlıkların oksijen gazı ile tepkimeye sokularak giderildiği bir yükseltgeme işlemidir. Çelik yapımında kullanılan bir kaç yöntemden biri *temel oksijen işlemidir*. Kolay işlem olması ve büyük ölçekli (yüzlerce ton) dönüştürmeler için kısa süre (20 dakika dolayında) gerektirmesi nedeniyle temel oksijen işlemi günümüz çelik üretiminde açık ara en yaygın yöntemdir.

Şekil 21.4 temel oksijen işlemini göstermektedir. Yüksek fırından gelen erimiş demir dikey silindirik bir kaba aktarılır. Su soğutmalı bir boru yardımıyla erimiş meta-



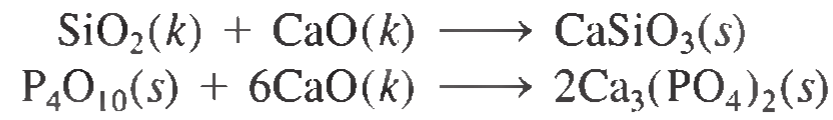
**Şekil 21.4** Çelik üretiminde temel oksijen işlemi. Tipik bir silindir 100 ton dökme demir kapasitesindedir.



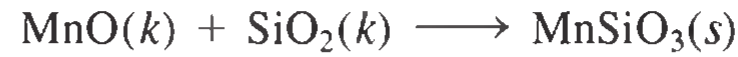
Şekil 21.5 Çelik üretimi.



lin üzerine basınçlı oksijen verilir. Bu koşullarda, karbon gibi mangan, fosfor ve silisyum da oksitlerine döndürülür. Bu oksitler daha sonra uygun arıtıcılarla (örneğin CaO ya da  $\text{SiO}_2$ ) cüruf oluşturmak üzere tepkime verirler. Arıtıcı türü demirin bileşimine göre seçilir. Eğer ana safsızlıklar silisyum ve fosfor ise, demire CaO gibi bazik bir arıtkan ilave edilir:

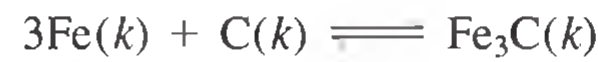


Diğer yandan eğer ana safsızlık mangan ise, cüruf oluşturmak için  $\text{SiO}_2$  gibi asidik bir arıtkan gerekir:



Bu erimiş çelikten aralıklarla numune alınır. İstenen karbon ve diğer safsızlık oranlarına ulaşıldığında, silindirik kap yatay duruma getirilerek erimiş çelik boşaltılır (Şekil 21.5).

Çeliğin özellikleri sadece onun kimyasal bileşimine değil, aynı zamanda uygulanan ısıtma işlemine de bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda çelikteki demir ve karbon *sementit* denilen demir karbür,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , oluşturmak üzere birleşirler:



İleri doğru tepkime endotermiktir ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda sementit oluşumu daha baskındır. Sementit içeren çelik yavaş yavaş soğutulduğunda başlangıçtaki denge sola doğru kayar ve karbon, çeliğe gri bir renk veren küçük grafit tanecikleri halinde ayrılır (sementitin oda sıcaklığında çok yavaş bozunması da söz konusudur). Eğer çelik hızla soğutulursa, dengeye ulaşamaz ve karbon büyük ölçüde sementit,  $\text{Fe}_3\text{C}$  halinde kalır. Sementit içeren çelik açık renklidir ve grafit içeren çelikten daha sert ve daha kırılgandır.

Çeliğin bazı uygun sıcaklıklara kısa bir süre ısıtılarak hızla soğutulması, istenen mekanik özelliklerin kazandırılması için yapılan ve “tavlama” olarak bilinen bir işlem-

**Çizelge 21.3** Çelik Türleri

Tür	Bileşim (Kütlece Yüzde)*								Kullanım Alanları
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Diğer	
Düz	1,35	1,65	0,04	0,05	0,06	—	—	Cu (0,2–0,6)	Levha türbinler, alet edevat
Yüksek-dirençli	0,25	1,65	0,04	0,05	0,15–0,9	0,4–1,0	0,3–1,3	Cu (0,01–0,08)	İnşaat, buhar türbini
Paslanmaz	0,03–1,2	1,0–10	0,04–0,06	0,03	1–3	1–22	4,0–27	—	Mutfak gereçleri, traş bıçakları

\*Aralık verilmeyen tek rakam, mevcut maddenin maksimum miktarını gösterir.

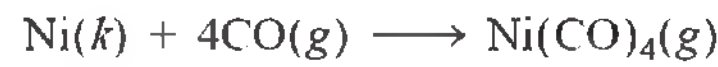
dir. Bu yolla grafit ve sementit halinde bulunan karbon oranı büyük ölçüde değiştirilebilir. Çizelge 21.3 çeşitli çelik türlerinin bileşimlerini, özelliklerini ve kullanım alanlarını göstermektedir.

### Metallerin Saflaştırılması

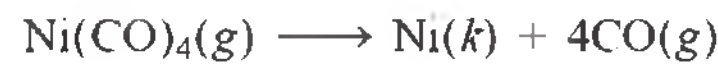
İndirgemeyle elde edilen metallerden safsızlıkların giderilmesi için genellikle ek işlemlere gerek duyulur. Bu saflaştırmanın derecesi kuşkusuz metalin nerede ve nasıl kullanılacağına bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan üç saflaştırma işlemi: damıtma, elektroliz ve bölgesel ısıtma işlemidir.

#### Damıtma

Cıva, magnezyum ve çinko gibi düşük kaynama noktasına sahip metaller, diğer metallerden ayrışsal damıtmayla ayrılabilir. Ayrışsal damıtmamanın iyi bilinen bir yöntemi nikel saflaştırmasında kullanılan *Mond<sup>1</sup> işlemidir*. Bu yöntemde, saf olmayan nikel metali üzerinden 70 °C dolayında karbon monoksit gazı geçirilir ve meydana gelen oldukça zehirli ve uçucu bir madde olan tetrakarbonilnikel (k.n. 43°C) uçuculuğu az olan safsızlıklardan damıtma ile ayrılır:



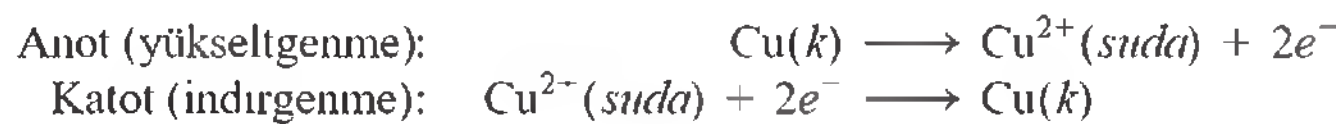
Daha sonra saf metalik nikel,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bileşiği 200°C’de ısıtılarak elde edilir:



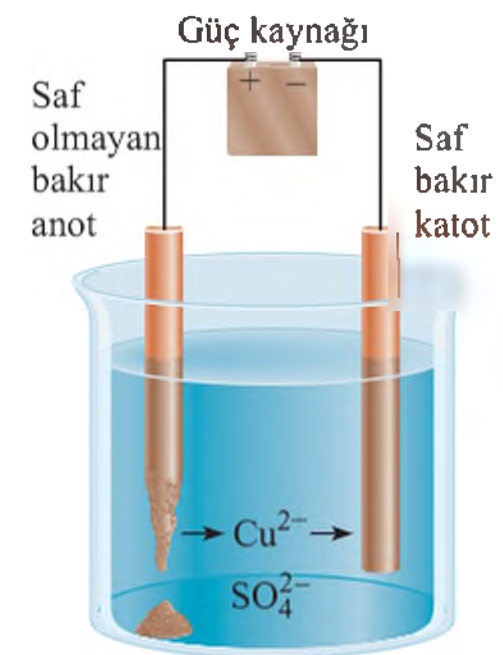
Yukarıda açığa çıkan karbon monoksit yeniden çevrime verilerek tekrar kullanılır.

#### Elektroliz

Elektroliz bu başka saflaştırma tekniğidir. Çinko, demir, gümüş ve altın gibi safsızlıklar içeren bakır sülfürün kavrulmasıyla, bakır metali elde edilir. Elektrolit olarak  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları içeren sülfürik asit çözeltisindeki elektropozitif metaller, saf olmayan bakırın anot ve saf bakırın katot olarak görev yaptığı bir elektrolizle uzaklaştırılır (Şekil 21.6). Tepkimeler şöyledir:



<sup>1</sup>Ludwig Mond (1839–1909). Alman asıllı İngiliz kimyacı. Mond endüstri kimyasına önemli katkılarda bulunmuştur. Nikelin, uçucu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bileşiğine dönüştürülerek saflaştırılması yöntemi, metale “kanat takmak” olarak nitelendirilmiştir.



**Şekil 21.6** Bakırın elektrolitik saflaştırılması.



**Şekil 21.7** Elektrolitik arıtma işleminde bakır katotlar kullanılır.



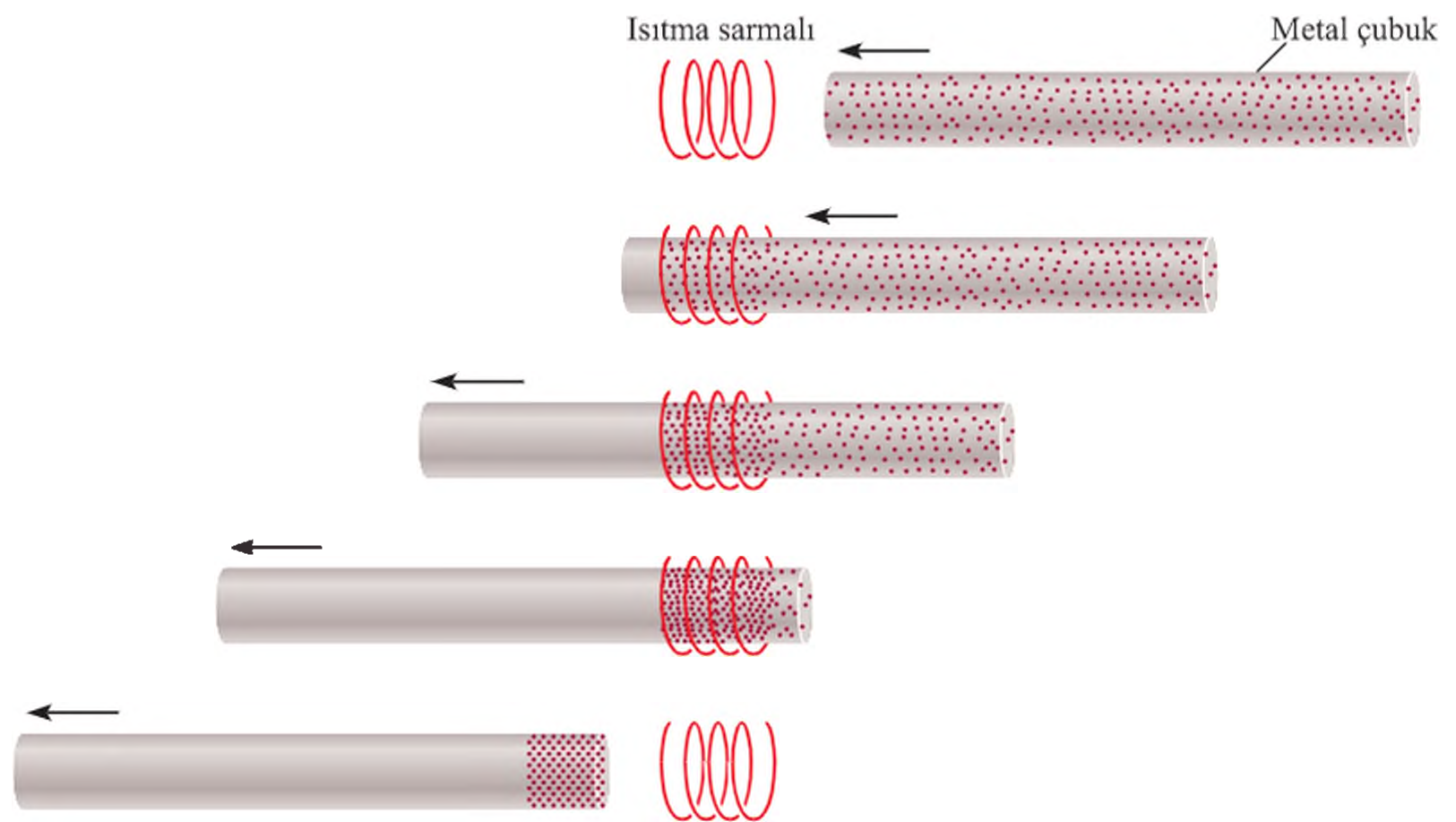
Bakır anottan ayrılan metal safsızlıklar değerli yan ürünlerdir ve satışları elektroliz için harcanan elektrik masrafını genellikle karşılar.

Demir ve çinko gibi reaktif metaller de bakır anotta yükseltgenirler ve çözeltiye  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları olarak geçerler, ancak bunlar katotta indirgenmezler. Altın ve gümüş gibi daha az elektropozitif metaller anotta yükseltgenmezler. Sonunda, bakır anot çözüldükçe bu metaller hücrenin dibine çökerler. Böylece, bakır elektroliz işlemiyle anottan katoda doğru aktarılır. Bu yöntemle elde edilen bakır % 99,5'in üzerinde saflığa sahiptir (Şekil 21.7).

### Bölgesel Arıtma

Çok saf metal elde etmekte sık kullanılan bir diğer yöntem bölgesel arıtma işlemidir. Bu işlemde bir miktar safsızlık içeren metal çubuk, metali eriten bir elektriksel ısıtma sarmalından geçirilir (Şekil 21.8). Safsızlıkların çoğu erimiş metalde çözünür. Metal çubuk ısıtma sarmalından çıktıkça soğur ve saf metal kristallenir. Safsızlıklar hala ısıtma sarmalında bulunan erimiş metal bölümündedir (Bu işlem tıpkı deniz suyunun

**Şekil 21.8** Metallerin saflaştırılmasında bölge-arıtma tekniği. Üstten aşağıya: saf olmayan metal çubuk ısıtma sarmalı boyunca yavaş yavaş ilerler. Metal çubuk ilerledikçe, safsızlıklar erimiş metal bölgesinde çözünürler, saf metal erimiş bölgenin önünde kristallenir.



dommasıyla ayrılan katının saf su olmasına benzer. Bölgesel arıtmada ise sıvı metal çözücü olarak, safsızlıklar ise çözünen olarak rol oynarlar). Safsızlıklar erimiş bölgede uca doğru taşındıkça safsızlık derişimini artır, çubuğun ucuna gelindiğinde ise soğumasına izin verilerek bu bölge kesilir. Bu işlemin defalarca tekrarlanmasıyla yüzde 99,99 saflıkta metal üretilir.

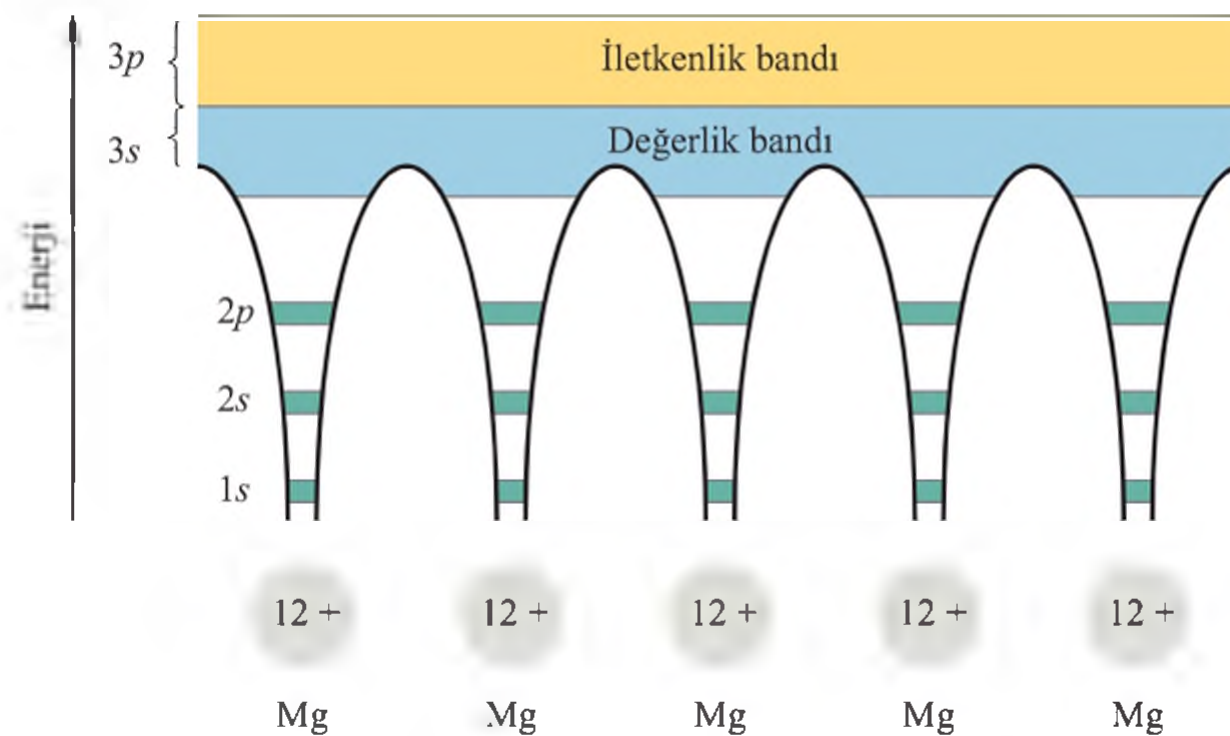
## 21.3 Elektriksel İletkenliğin Band Kuramı

Kesim 11.6'da metallerin ısı ve elektriği iletebilmesinin molekül orbital kuramıyla açıklanabildiğini görmüştük. Metallerin iletkenlik özelliklerinin daha iyi anlaşılması için kuantum mekaniği bilgilerimizi de kullanmalıyız. Metalik bağların incelemesinde kullanacağımız model **band kuramıdır** ve buna göre *delokalize elektronlar; moleküler orbitallerin örtüşmesiyle oluşan "bandlar"da serbestçe hareket ederler*. Band kuramını yarı iletken elementlere de uygulayacağız.

### İletkenler

Metaller yüksek elektriksel iletkenlikleriyle nitelendirilirler. Örneğin magnezyumu ele alalım. Mg'nin elektron dağılımı  $[\text{Ne}]3s^2$  olup buna göre her atomun 3s orbitalinde iki elektron vardır. Bir metalik kristalde atomlar sık istiflenmişlerdir. Bu nedenle her magnezyum atomunun enerji düzeyi, orbital örtüşmesinin sonucu olarak en yakın komşu tarafından etkilenir. Bölüm 10'da molekül orbital kuramı bağlamında, iki atom orbitalinin etkileşimiyle bir bağlayıcı ve bir karşıt bağlayıcı molekül orbitali oluşumuna yol açtığını gördük. Küçük bir magnezyum parçacığında bile magnezyum atomlarının sayısı muazzam miktarda olduğundan ( $10^{20}$  atom mertebesinde), bunların oluşturduğu molekül orbitaller de muazzam düzeydedir. Bu molekül orbitalleri enerji ölçeğinde o kadar yakın konumlanmışlardır ki, bunların "band" olarak tanımlaması uygun olmaktadır (Şekil 21.9). Bu sık istifli *dolu* enerji düzeyleri, *değerlik bandını* oluşturur. Enerji düzeylerinin boş olan üst yarısı 3p orbitallerinin örtüşmesiyle oluşan dekolalaze molekül orbitalleridir. Bu *boş* enerji düzeyleri setine *iletkenlik bandı* denir.

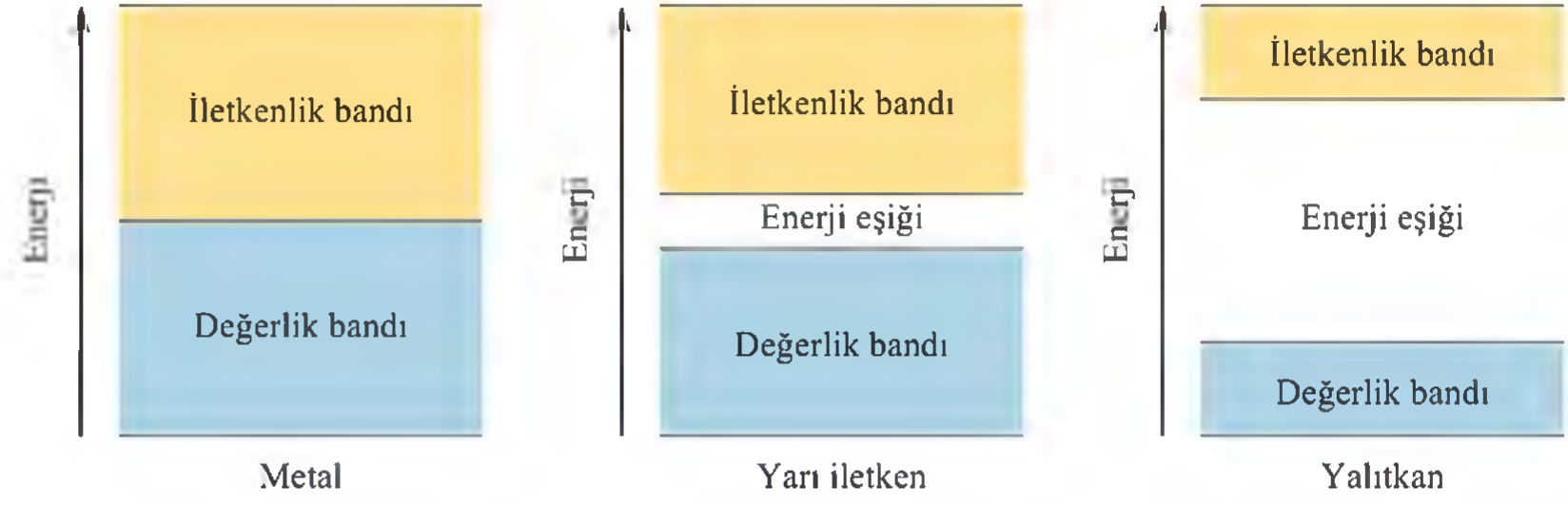
Bir metal kristalini, delokalize değerlik elektronları denizine daldırılmış pozitif iyonlar düzeneği olarak canlandırabiliriz (bak. Şekil 11.30). Bu delokalizasyondan doğan büyük kohezif kuvvet, kısmen metallerin dayanıklılığında sorumludur. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik olduğundan, bir elektronu değerlik bandından iletkenlik bandına uyarmak için gereken enerji miktarı ihmal edilebilir düzeyde-



**Şekil 21.9** Magnezyumda iletkenlik bandlarının oluşumu. 1s, 2s ve 2p orbitalindeki elektronlar her bir Mg atomunun üzerinde lokalize olur. Ancak, 3s ve 3p orbitalleri örtüşerek delokalize moleküler orbitalleri oluşturur. Bu orbitallerdeki elektronlar metal içinde serbestçe hareket ederler ve metalin elektriksel iletkenliğini sağlarlar.



**Şekil 21.10** Bir metalin, yarıiletkenin ve yalıtkanın değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluklarının karşılaştırılması. Bir metalde neredeyse böyle bir boşluk yoktur. Yarıiletkende enerji boşluğu küçüktür. Bir yalıtkanda ise, bu boşluk bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmasını zorlaştıracak kadar büyüktür.



dir. İletkenlik bandı elektron açısından boş olduğu için elektron metal içinde serbestçe hareket edebilir. Metalleri iyi *iletken* yapan, yani *elektrik akımını iletebilme özelliğine sahip kılan* bu serbest hareket sistemidir.

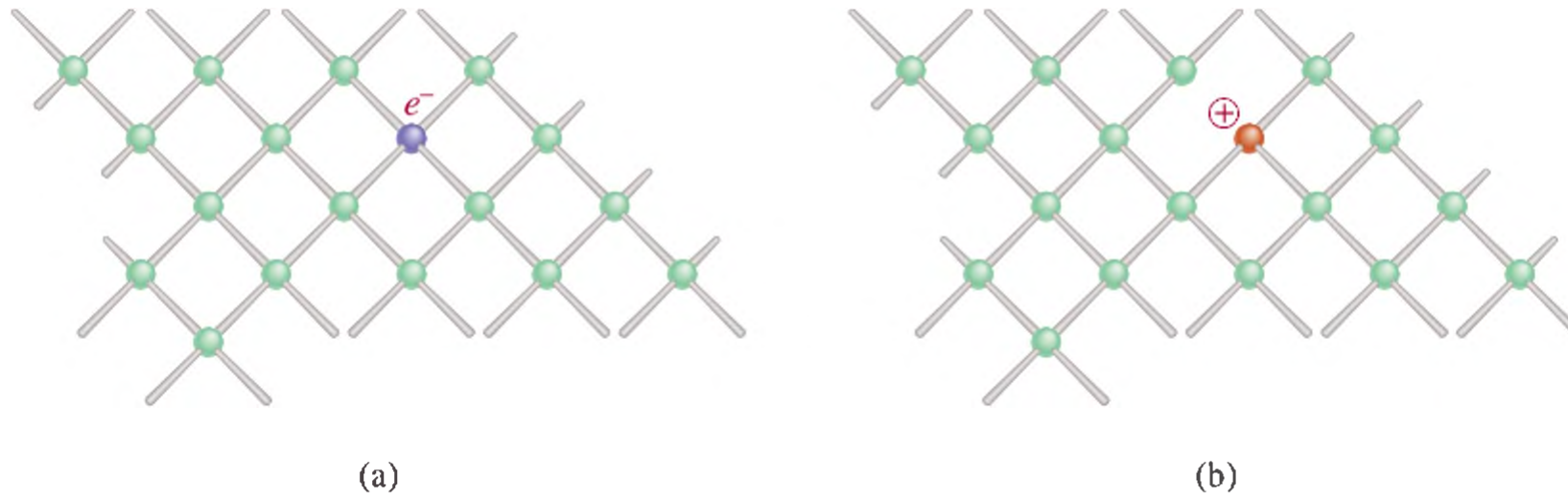
Neden tahta ve cam gibi maddeler elektriği metaller gibi iletmez? Şekil 21.10 bu sonuca bir yanıt sağlar. Temelde bir katının elektriksel iletkenliği enerji bandlarının konumuna ve doluluk haline bağlıdır. Magnezyumda ve diğer metallerde değerlik bandları ile iletkenlik bandları bitişiktir ve bu nedenle bu metaller kolaylıkla iletkenlik görevini yerine getirirler. Öte yandan tahta ve camda değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki aralık bir metalde olduğundan önemli ölçüde daha büyüktür. Sonuç olarak bir elektronu iletkenlik bandına uyarlamak daha çok enerji gerektirir. Bu enerji sağlanmadan elektronlar serbestçe hareket edemez. Bu yüzden bu tür maddeler *yalıtkandır*lar ve *elektriksel iletken* olarak etkin değildirler.

## Yarı İletkenler

Bazı elementler *yarı iletkendirler* yani *normal olarak iletken değildirler fakat sıcaklık arttıkça ya da az miktarlarda diğer elementler katılınca elektriği iletirler*. Özellikle 4A Grubu elementlerinden silisyum ve germanyum bu işe uygundur. Son zamanlarda elektronik donanımların minyatürleşmesine yol açarak, elektronik endüstrisinde devrim yaratan transistör ve güneş pillerinde yarı iletkenlerin kullanımı bu alanda anılması gereken iki önemli uygulamadır.

Bu katılarda dolu ve boş bandlar arasındaki enerji eşiği yalıtkanlardakinden çok küçüktür (bak. Şekil 21.10). Eğer elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına uyarlamak için gereken enerji sağlanırsa, katı iletken hale gelir. Bu davranışın metal davranışın tersi olduğuna dikkat ediniz. Bir metalin iletme yeteneği sıcaklığın artmasıyla *azalır* yüksek sıcaklıklarda atomların titreşiminin artması elektron akışını engeller.

Bir elementin yarı iletkenliği *doplama* denilen, bu elemente belirli safsızlıkların katılmasıyla da artabilir. Katı silisyuma eser miktarda bor ya da fosfor eklendiğinde neler olacağına bakalım. (Her bir milyon Si atomundan sadece 5 kadarı B ya da P atomlarıyla yer değiştirecektir.) Katı silisyumun yapısı elmasınkine benzer; her Si atomu diğer dört Si atomuna kovalent bağlarla bağlanmıştır. Fosfor ( $[\text{Ne}]3s^23p^3$ ) silisyumdan ( $[\text{Ne}]3s^23p^2$ ) bir fazla değerlik elektronuna sahiptir ve bu yüzden silisyumla kovalent bağlar oluştuktan sonra geriye bir değerlik elektronu kalır (Şekil 21.11). Katıya bir voltaj uygulandığında bu fazla elektron fosfor atomundan ayrılabilir. Bu serbest elektron yapı içinde hareket edebilir ve iletim elektronu olarak görev yapar. Bu tür safsızlıklar *verici(donor)* safsızlıklar olarak bilinir, çünkü *iletkenlik elektronu sağlamaktadırlar*. Verici safsızlıklar içeren katılara *n-tipi yarı iletkenler* denir, burada *n* negatif yükü ("fazla" elektronun yükü) ifade eder.



Eğer silisyuma fosfor yerine bor eklenirse ters bir etki oluşur. Bor atomu üç değerlik elektronuna sahiptir ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ). Bu yüzden silisyum kristalindeki her bor atomu için bağ orbitalinde bir boşluk vardır. Yakın bir Si atomundan bu boş orbitale bir elektronun uyarılması mümkündür. Bu boşluğa elektronunu veren Si atomunda oluşan boşluk bir başka komşu Si atomunun elektronu tarafından doldurulur ve bu böyle sürer. Böylece kristal içinde elektronların bir yönde, boşlukların ya da “pozitif oyukların” ters yönde hareketiyle katı iletken hale gelir. *Elektron eksikliği olan safsızlıklara alıcı safsızlıklar* denir. *Alıcı safsızlıklar içeren* yarı iletkenlere *p-tipi yarı iletkenler* denir, burada *p* pozitifliği işaret etmektedir.

Hem *p*-tipi hem de *n*-tipi yarı iletkenlerde, değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji eşiği etkin biçimde düşmüştür ve bu nedenle elektronların uyarılması için sadece küçük miktarda enerji gerekir. Tıpkı olarak bir yarı iletkenin iletkenliği söz konusu safsızlık atomlarının varlığında 100 000 kat dolayında artar.

Yarı iletken endüstrisindeki gelişme 1960’ların ilk yıllarında dikkate değer olmuştur. Günümüzde yarı iletkenler, televizyon ve radyodan, hesap makinelerine, bilgisayarlara kadar hemen her elektronik donanımın temel bileşenidir. Katı-hal aygıtlarının eski vakum-tüplü elektronik araçlara asıl üstünlüğü, bir silisyum “çip”in kurşun kalem ucundaki bir silgi kesitinden daha büyük olmanasıdır. Bunun sonucu olarak hesap makineleri, mikroişlemciler gibi uzay yolculuğunda da özel önemi olan pek çok donanım cepte taşınabilir boyutlara küçültülmüştür.

## 21.4 Metalik Özelliklerde Periyodik Eğilimler

Metaller parlak görümlü olup oda sıcaklığında katıdırlar (cıva dışında), ısı ve elektriği iyi iletirler, dövülebilir ve çekilebilirler (levha ve tel haline gelebilirler). Şekil 21.12, A grubu ve 2B grubu metallerinin periyodik çizelgedeki konumlarını göstermektedir. (Geçiş metalleri 23. Bölümde ele alınacaktır). Şekil 9.5’te gördüğümüz gibi elementlerin elektronegatifliği periyotlar boyunca soldan sağa ve grup içinde aşağıdan yukarı artar. Metallerin metalik karakterleri ise ters yönde artar, yani periyotlarda sağdan sola ve grup içinde yukarıdan aşağıya artar. Metaller genel olarak düşük elektronegatifliğe sahip olduklarından, katyon oluşturma eğilimindedirler ve bileşiklerinde hemen hemen her zaman pozitif yükseltgenme basamaklarındadırlar. Bununla birlikte 2A Grubundaki berilyum ve magnezyum, 3A Grubu ve ötesindeki metaller, kovalent bağlı bileşikler de oluştururlar.

21.5, 21.6 ve 21.7 Kesimlerinde 1A Grubundan (alkali metaller) 2A Grubundan (toprak alkali metaller) ve 3A Grubundan seçilmiş (alüminyum) metallerinin kimyasını inceleyeceğiz.



1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
H	2 2A											B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

**Şekil 21.12** A Grubu ve 2B Grubu metallerinin periyodik çizelgedeki konumları.

## 21.5 Alkali Metaller

Grup olarak alkali metaller (1A Grubu elementleri) bilinen en elektropozitif (ya da en az elektronegatif) elementlerdir. Bazıları Çizelge 21.4'te gösterilen pek çok benzer özellikler gösterirler. Elektron dağılımlarından bileşiklerinde bu elementlerin, +1 yükseltgenme basamağında olmalarını bekleriz. Çünkü bu durumda katyonları soy gazlarla aynı elektronik yapıdadır. Durum gerçekte de böyledir.

Alkali metaller düşük erime noktalarına sahiptirler ve bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktırlar (bak. Şekil 8.4). Bu metallerin hepsi de düşük istiflenme kapasiteli iç-merkezli kübik kristal yapısındadırlar (bak. Şekil 11.29). Metaller içinde en az yoğunluğa sahip olmalarının nedeni budur. Lityum bilinen en hafif metaldır. Alkali metaller kimyasal olarak oldukça aktif olduklarından, doğada asla elementel halde bulunamazlar; halojen, sülfat, karbonat ve silikat iyonlarıyla bileşik halinde bulunurlar. Bu kesimde 1A Grubunun iki üyesinin -sodyum ve potasyum kimyası ele alın-

**Çizelge 21.4** Alkali Metallerin Özellikleri

	Li	Na	K	Rb	Cs
Değerlik elektron dağılımı	2s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>	5s <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,534	0,97	0,86	1,53	1,87
Erime noktası (°C)	179	97,6	63	39	28
Kaynama noktası (°C)	1317	892	770	688	678
Atom yarıçapı (pm)	152	186	227	248	265
İyon yarıçapı (pm)*	78	98	133	148	165
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	520	496	419	403	375
Elektronegatiflik	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Standart indirgenme potansiyeli (V) <sup>†</sup>	-3,05	-2,71	-2,93	-2,93	-2,92

\*M alkali metal atomudur ve M<sup>+</sup> onun katyonudur.

<sup>†</sup>Yarı tepkime M<sup>+</sup> (suda)+ e<sup>-</sup> → M(A).

caktır. Lityum, rubidyum ve sezyum kimyası daha az önemli olup, grubun kalan üyeleri radyoaktıftır.

Sodyum ve potasyumun doğadaki bolluğu yaklaşık olarak eşittir. Albit( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) ve ortoklaz ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) gibi silikat minerallerinde bulunurlar. Çok uzun sürelerde (jeolojik ölçekte) silikat mineralleri rüzgar ve yağmurla yavaş yavaş bozunarak sodyum ve potasyum iyonları daha çözünürlü bileşiklere dönüştürler. Sonunda yağmur bu bileşikleri topraktan yıkayarak denizlere taşır. Şimdi deniz suyunun bileşimine baktığımızda sodyumun potasyuma oranını 28'e karşı 1 buluruz. Bu dengesiz dağılımın nedeni, potasyumun bitki gelişiminde gerekli element olmasına rağmen sodyumun aynı konunda olmamasıdır. Bu bozunma-yıkama sürecinde bitkiler potasyumun çoğunu tüketirken sodyum denizlere doğru serbestçe yol almaktadır. Sodyum ya da potasyum içeren diğer mineraller şunlardır: halit ( $\text{NaCl}$ ) Şekil 21.13'te gösterilmiştir, Şili güherçilesi ( $\text{NaNO}_3$ ) ve silvit ( $\text{KCl}$ ). Sodyum klorür kaya tuzundandır da elde edilir (bak. s. 378).

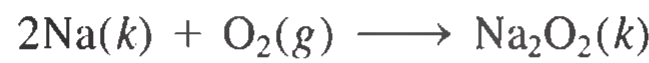
Metalik sodyum Downs hücrelerinde erimiş sodyum klorürün elektroliziyle çok kolaylıkla elde edilir (bak. Kesim 18.8). Sodyum klorürün erime noktası oldukça yüksektir ( $801^\circ\text{C}$ ) ve büyük miktarda maddeyi erimiş halde tutmak çok enerji gerektirir.  $\text{CaCl}_2$  gibi uygun bir madde katılmasıyla erime noktası elektroliz için çok elverişli olan  $600^\circ\text{C}$  dolayına düşürülür.

Metalik potasyum erimiş  $\text{KCl}$ 'ün elektroliziyle kolayca elde edilemez. Çünkü potasyum erimiş  $\text{KCl}$  içinde çok çözünüldüğünden hücre üzerinde yüzerek ayrılan bir faz oluşturamaz. Ayrıca çalışma sıcaklığında kolayca buharlaşarak tehlikeli bir ortam oluşturur. Potasyum, elektroliz yerine  $892^\circ\text{C}$ 'de sodyum buharı varlığında erimiş  $\text{KCl}$ 'ün damıtılmasıyla elde edilir. Bu sıcaklıkta oluşan tepkime,



Potasyum sodyumdan daha kuvvetli bir indirgen olduğundan bu tepkime geriye kaçabilir (bak. Çizelge 21.4). Ancak potasyum(k.n.  $770^\circ\text{C}$ ) sodyumdan(k.n.  $892^\circ\text{C}$ ) daha düşük bir kaynama noktasına sahip olduğundan  $892^\circ\text{C}$ 'de daha uçucudur ve buna göre daha kolay damıtılır. Le Chatelier ilkesine göre potasyum buharının düzenli olarak ortandan çekilmesi yukarıdaki dengeyi, metalik potasyum üretimini sağlayacak biçimde soldan sağa kaydırır.

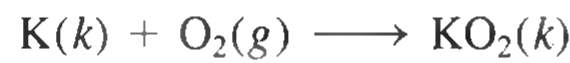
Sodyum ve potasyumun her ikisi de çok aktiftir ancak bu ikisinden potasyum daha da aktiftir. Her ikisi de su ile hidroksitlerini oluşturmak üzere tepkime verirler. Oksijenin yetersiz olduğu koşullarda sodyum yanarak sodyum oksit oluşturur ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Buna karşın, aşırı oksijen varlığında sodyum, açık yeşil sodyum peroksit oluşturur:



Sodyum peroksit su ile bazik çözelti ve hidrojen peroksit vermek üzere etkileşir:



Sodyum gibi potasyum da peroksit oluşturur. ayrıca potasyum havada yandığında süperoksit de oluşturur:



Potasyum süperoksit su ile etkileştiğinde oksijen gazı çıkar:



Bu tepkime solunum cihazlarında kullanılır (Şekil 21.14) Solunmuş hava hem nem hem de karbon dioksit içerir. Bu nem cihazdaki  $\text{KO}_2$  ile bir önceki tepkimede göste-



Şekil 21.13 Halit ( $\text{NaCl}$ ).

$\text{Ca}^{2+}$  indirgenmesinin  $\text{Na}^+$  dan daha zor olduğunu hatırlayınız!

İndirgenmenin elektrolitik olmaktan ziyade kimyasal olduğuna dikkat ediniz.



Şekil 21.14 Solunum cihazı.

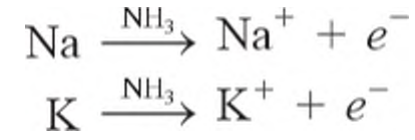


rıldığı gibi oksijen vermek üzere tepkimeye girer. Ayrıca  $\text{KO}_2$  solunmuş havadaki  $\text{CO}_2$  ile de daha çok oksijen vermek üzere tepkimeye girer:



Böylece, solunum cihazı kullanan kişi dışarının zehirli dumanlarına maruz kalmadan oksijen soluyabilmeye devam eder.

Sodyum ve potasyum metalleri sıvı amonyakta çözünerek hoş bir mavi çözelti oluştururlar:



Her iki katyon ve elektronlar solvatize halledirler; bu solvatize elektronlar bu tür çözeltilerin kendine özgü olan mavi renklerinden sorumludurlar. Metal-amonyum çözeltileri güçlü indirgenlerdir (çünkü serbest elektronlar içerirler) ve hem organik hem de inorganik bileşiklerin sentezinde kullanılırlar. Bu tür çözeltilerde şimdiye dek bilinmeyen alkali metal anyonları keşfedilmiş olup  $\text{M}^-$  iyonları da oluşmaktadır. Bu demektir ki, bir alkali metalin amonyak çözeltisi,  $\text{Na}^+\text{Na}^-$  ve  $\text{K}^+\text{K}^-$  gibi iyon çiftleri içermektedir! (yüksek katyon ilgisine sahip bu organik bileşik olan *taç* eter ile metal katyonun bu kompleks iyon halinde bulunduğunu unutmayınız). Gerçekte bu “tuzlar” kristal halde izole edilebilecek kadar kararlıdır (bak. s. 932). Alkali metallerin normal bileşiklerinde  $-1$  yükseltgenme basamağı görünmemesine rağmen, açıkça  $-1$  yükseltgenme basamağı göstermesi nedeniyle bu tuzlar kuramsal açıdan oldukça dikkat çekicidir.

Sodyum ve potasyum canlılar için gerekli elementlerdir. Sodyum iyonları ve potasyum iyonları hücre içi ve hücreler arası sıvılarda bulunurlar, ayrıca enzim işlevleri ve ozmotik denge için temel önemdedirler. Şimdi, sodyum ve potasyumun bu kaç önemli bileşiğinin elde edilmesi ve kullanım yerlerini anlatacağız.

### Sodyum Klorür

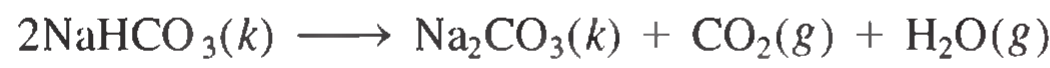
Sodyum klorür kaynakları, özellikleri ve kullanıldığı yerler 9. Bölümde ele alınmıştır (bak. s. 378).

### Sodyum Karbonat

Sodyum karbonat (soda olarak adlandırılır), su arıtımında, sabun üretiminde, deterjan üretiminde, ilaç ve besin sektöründe katkı olarak her tür endüstriyel işlemlerde kullanılır. Günümüzde üretilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın yaklaşık yarısı cam üretiminde kullanılmaktadır (soda-kireç camı bak. Kesim 11.7). Birleşik Devletler'de üretilen kimyasallar içinde sodyum karbonat onbirinci sıradadır (2010'da 11 milyon ton).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yıllarca, amonyakın ilk basamakta doymuş sodyum klorür çözeltisinde çözülmesiyle üretilmiştir. Bu çözeltiden karbon dioksit geçirilmesi aşağıdaki gibi sodyum bikarbonat çökmesine yol açar:



Daha sonra sodyum bikarbonat çözeltiden ayrılır ve sodyum karbonat vermek üzere ısıtılır:



Ancak, amonyak fiyatlarının yükselmesi ve yan ürünlerden doğan çevre sorunları kimyacıları, başka sodyum karbonat kaynakları arayışlarına itmiştir. Bu kaynaklardan biri, büyük rezervlere sahip *trona* [ $\text{Na}_5(\text{CO}_3)_2(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], mineralidir. Bu mineral Wyoming'de yüksek rezervlerde bulunur ve trona minerali öğütülüp ısıtıldığında şöyle bozunur:



Bu yolla elde edilen sodyum karbonat suda çözülür, çözünmeyen safsızlıklardan ayrılmak için süzülür ve sodyum karbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  şeklinde yeniden kristallendirilir. Son olarak bu hidrat tuzu, susuz sodyum karbonat vermek üzere ısıtılır.

ABD'de Solvay işlemiyle çalışan son fabrika 1986'da kapatılmıştır.

### Sodyum Hidroksit ve Potasyum Hidroksit

Sodyum hidroksit ve potasyum hidroksidin özellikleri birbirine çok benzer. Bu hidroksitler  $\text{NaCl}$  ve  $\text{KCl}$  çözeltilerinin elektroliziyle elde edilir (bak. Kesim 18.8). Her iki hidroksit de kuvvetli bazdır ve suda çok çözünür. Sodyum hidroksit sabun ve pek çok organik ve inorganik bileşiğin üretiminde kullanılır. Potasyum hidroksit bazı pillerde elektrolit olarak kullanılır. Sulu potasyum hidroksit havadan karbondioksit ve kükürt dioksit gideriminde kullanılır.

### Sodyum Nitrat ve Potasyum Nitrat

Şili'de sodyum nitrat rezervleri (*Şili güherçilesi*) büyük oranda bulunur. Sodyum nitrat  $500^\circ\text{C}$ 'de oksijen çıkışıyla bozunur:



Potasyum nitrat (*güherçile*) aşağıdaki başlangıç “tepkime”siyle elde edilir:



<sup>1</sup>Ernest Solvay (1838–1922). Belçikalı kimyacı. Solvay'ın endüstri kimyasına başlıca katkısı, adını taşıyan sodyum karbonat üretim işlemi geliştirmiş olmasıdır.



Bu işlem 100°C'ın hemen altında gerçekleştirilir. KNO<sub>3</sub> oda sıcaklığında en az çözünen tuz olduğundan bu çözeltiden ayrışsal kristallendirmeyle ayrılır. Sodyum nitrat gibi potasyum nitrat da ısıtıldığında bozunur.

Barut; potasyum nitrat, odun kömürü ve kükürtten yaklaşık 6:1:1 oranlarında hazırlanır. Barut ısıtıldığında tepkime şöyle olur:



Sıcak gazların aniden oluşup genişlemesi patlamaya neden olur.

## 21.6 Toprak Alkali Metaller

Toprak alkali metaller, alkali metallerden biraz daha düşük elektropozitifliğe ve aktifliğe sahiptirler. Grubun ilk üyesi olan ve bazı yönlerden 3A Grubu metali olan alüminyuma benzeyen berilyum dışında, toprak alkali metaller benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Bunların M<sup>2+</sup> iyonları kendilerini izleyen asal gazların kararlı elektron dağılımına ulaştığından, toprak alkali metaller hemen her zaman +2 yükseltgenme basamağında bileşik oluştururlar. Çizelge 21.5 bu metallerin bazı ortak özelliklerini göstermektedir. Radyum izotoplarının tümü radyoaktif olduğundan, 2A Grubunun bu elementinin incelenmesi zor ve pahalı işlemlere dayalı olup radyum bu çizelgeye dahil edilmemiştir.

### Magnezyum

Magnezyum (bak. Şekil 8.15) yer kabuğunda bolluk bakımından altıncı elementtir (kütlece yaklaşık yüzde 2,5). Başlıca magnezyum filizleri, brüsit [Mg(OH)<sub>2</sub>], dolomit [CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub> (Şekil 21.15)] ve epsomit [MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O] dir. Deniz suyu iyi bir magnezyum kaynağıdır. Deniz suyunda kilogram başına 1,3 g dolayında magnezyum bulunur. Çoğu alkali ve toprak alkali metalin eldesi gibi metalik magnezyum da elektrolizle elde edilir, ancak burada deniz suyundan elde edilen MgCl<sub>2</sub> eritilmiş olarak kullanılır (bak. s.156).



**Şekil 21.15** Dolomit (CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>).

**Çizelge 21.5** Toprak Alkali Metallerin Özellikleri

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Değerlik elektron dağılımı	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,86	1,74	1,55	2,6	3,5
Erime noktası (°C)	1280	650	838	770	714
Kaynama noktası (°C)	2770	1107	1484	1380	1640
Atom yarıçapı (pm)	112	160	197	215	222
İyon yarıçapı (pm)*	34	78	106	127	143
Birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri (kJ/mol)	899	738	590	548	502
	1757	1450	1145	1058	958
Elektronegatiflik	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Standart indirgenme potansiyeli (V) <sup>†</sup>	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90

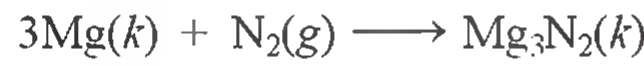
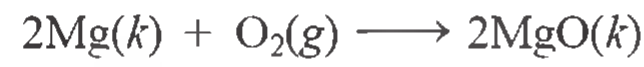
\*M toprak alkali metalidir ve M<sup>2+</sup> onun kationudur.

<sup>†</sup>Yarı tepkime, M<sup>2+</sup>(sulu) + 2e<sup>-</sup> → M(k)

Magnezyum kimyası berilyum ile 2A Grubunun daha ağır olan diğer elementleri arasında kalır. Magnezyum soğuk su ile tepkime vermez ancak buharla yavaşça etkilir:

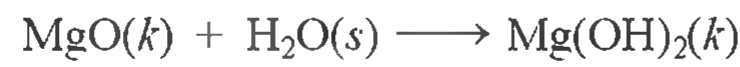


Havada parlak bir alevle yanarak, magnezyum oksit ve magnezyum nitrit oluşturur (bak. Şekil 4.9):



Bu özellik magnezyumu (ince şerit ya da lif halinde) fotoğraf flaşında ve işaret fişeklerinde kullanışlı hale getirir.

Magnezyum oksit su ile çok yavaş bir tepkimeyle, mide asidi tedavisinde kullanılan *magnezya sütti* denilen beyaz katı magnezyum hidroksit süspansiyonu oluşturur (bak. s. 755):



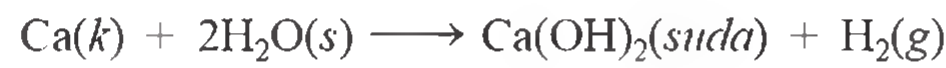
Magnezyum, hidroksiti kuvvetli bir baz olan tipik bir toprak alkali metaldir. [Kuvvetli baz olmayan tek toprak alkali hidroksiti amfoterik  $\text{Be}(\text{OH})_2$  tir.]

Magnezyumun en çok kullanıldığı yerler: hafif yapı alaşımları, katodik koruma (bak. Kesim 18.7), organik sentez ve pillerdir. Magnezyum bitki ve hayvan yaşamında gerekli bir elementtir.  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları zehirli değildir. Ortalama bir yetişkinin günde 0,3 g magnezyum aldığı hesaplanmıştır. Magnezyum canlılarda bir kaç önemli biyolojik rol oynar. Hücre içi ve hücreler arası sıvılarda bulunur. Magnezyum iyonları bir çok enzimin uygun işlev göstermesi için gereklidir. Magnezyum fotosentezde önemli bir rol oynayan ve klorofil denilen yeşil bitki pigmentlerinde de bulunur.

## Kalsiyum

Yer kabuğu kütlece yüzde 3,4 kalsiyum içerir (bak. Şekil 8.15). Kalsiyum kireç taşı, kalsit, tebeşir ve mermerde  $\text{CaCO}_3$ , dolomit de  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (bak. Şekil 21.15), alçı taşında  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve florit'te  $\text{CaF}_2$  (Şekil 21.16) olarak bulunur. Metalik kalsiyum en iyi erimiş kalsiyum klorürün ( $\text{CaCl}_2$ ) elektroliziyle elde edilir.

2A Grubunda, berilyumdan baryuma doğru gidildikçe metalik özelliklerin artması dikkatimizi çekmektedir. Berilyum ve magnezyumdan farklı olarak, stronsiyum ve baryum gibi kalsiyum da soğuk su ile tepkime vererek hidroksidini oluşturur. Ancak tepkime alkali metallerinkine göre çok daha yavaştır. (bak. Şekil 4.14):



Kalsiyum hidroksit [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] yaygın olarak sönmüş kireç ya da hidratize kireç olarak bilinir.

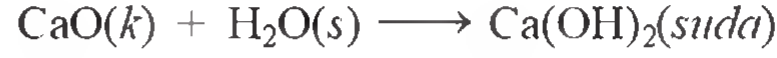
Sönmemiş kireç olarakta bilinen kireç ( $\text{CaO}$ ) insanlığın bildiği en eski materyallerden biridir. Sönmemiş kireç kalsiyum karbonatın ısı bozundurulmasıyla elde edilir (bak. Kesim 17.5):



Şekil 21.16 Florit ( $\text{CaF}_2$ ).



Sönmtiş kireç ise sönmemiş kirecin su ile tepkimesinden elde edilir:



Sönmemiş kireç metalurjide (bak. Kesim 21.2) ve fosil yakıtlar yakıldığında ortaya çıkan  $\text{SO}_2$  uzaklaştırılmasında kullanılır (bak. s. 920). Sönmtiş kireç ise su arıtımında kullanılır.

Çiftçiler uzun yıllardır topraklarının asitliğini düşürmek için kireç kullanmışlardır (bu işleme *kireçleme* denir). Günümüzde ise kireç asit yağmurlarından etkilenen göllere de uygulanır (bak. Kesim 20.6)

Metalik kalsiyum doğrudan kullanımı oldukça sınırlıdır. Ancak, alüminyum ve bakır gibi metallerle alaşım yapmak ya da berilyum bileşiklerinden metalik berilyum elde etmek için kullanılmaktadır. Organik çözücülerden su uzaklaştırılması amacıyla da kullanılmaktadır.

Kalsiyum canlılar için gerekli elementtir. Kemik ve dişlerin ana bileşeni olup burada kalsiyum iyonu, hidroksiapatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  adlı bir fosfat tuzu kompleksi şeklinde bulunur.  $\text{Ca}^{2+}$  iyonunun canlı sistemlerdeki karakteristik işlevi, çeşitli metabolik işlemlerin etkinleştirilmesidir. Kalbin çalışmasında, kanın pıhtılaşmasında, kasların kasılmasında ve sinir uyarılarının iletiminde kalsiyum yaşamsal bir rol oynar.

## 21.7 Alüminyum

Alüminyum (bak. Şekil 8.16) yer kabuğunda en bol bulunan metaldır ve üçüncü en çok bulunan elementtir (kütlece yüzde 7,5). Doğada elementel halde bulunmaz. Başlıca filizi boksit'dir ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Alüminyum içeren diğer mineraller ise: ortoklaz ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), beril ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), kırıyolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), ve korundum'dur ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Şekil 21.17).

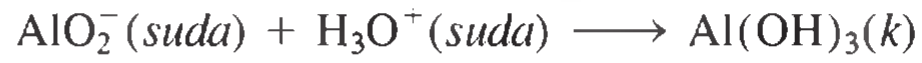
Alüminyum çoğunlukla silikat ( $\text{SiO}_2$ ), demir oksit ve titanyum(IV) oksit safsızlıkları içeren boksit'ten elde edilir. Filiz, önce sodyum hidroksit çözeltisinde silikatın çözünür silikatlara dönüştürülmesi için ısıtılır:



Yukarıdaki işlemle aynı zamanda alüminyum oksit, alüminat iyonuna dönüştür ( $\text{AlO}_2^-$ ):



Demir oksit ve titanyum oksit bu işleminden etkilenmez ve süzülerek ayrılır. Daha sonra çözünmeyen alüminyum hidroksiti çöktürmek için çözelti asitle etkileştirilir:



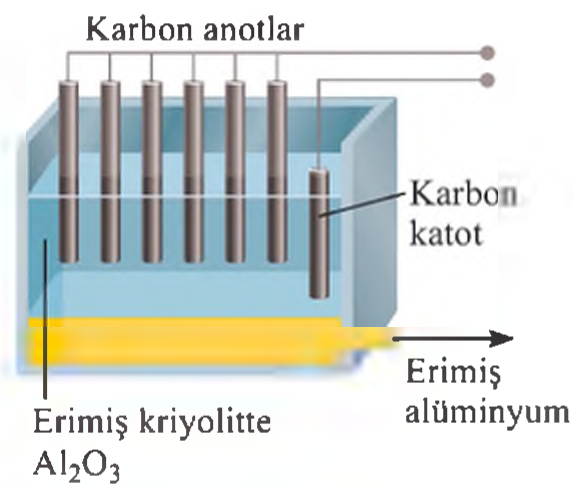
Süzme işleminden sonra, bu alüminyum hidroksit alüminyum okside dönüştürülmek üzere ısıtılır:



Susuz alüminyum oksit ya da korundum, Hall<sup>†</sup> işlemi ile alüminyuma indirgenir. Karbon anotlar dizisi içeren Hall elektroliz hücresi Şekil 21.18'de gösterilmektedir. Katot da, hücre içini kaplayacak biçimde karbondan yapılmıştır. Hall işleminde anah-



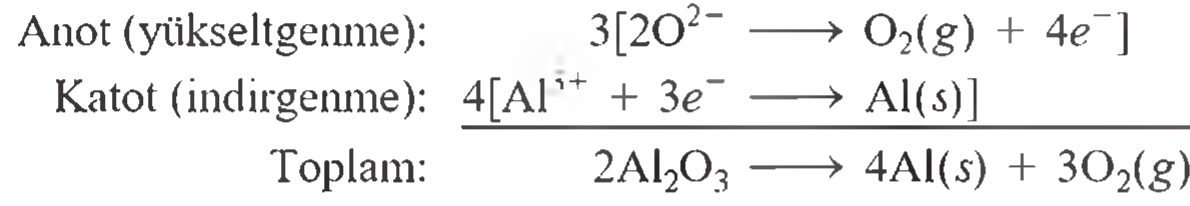
Şekil 21.17 Korundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



Şekil 21.18 Hall işlemineyle alüminyumun elektrolitik üretimi.

<sup>†</sup>Charles Martin Hall (1863–1914). Amerikalı mucit. Hall Oberlin Kolej'de lisans öğrencisiyken alüminyum eldesinin ucuz yolunu aramaya koyuldu. Mezuniyetinden kısa süre sonra 22 yaşında evinin arka bahçesindeki odunlukta alüminyum oksitten alüminyum elde etmeyi başardı. Şaşırtıcı bir biçimde aynı icat hemen hemen aynı zamanda Fransa'da bir başka 22 yaşındaki mucit Paul Heroult tarafından da benzer derme çatma bir laboratuvarında yapıldı.

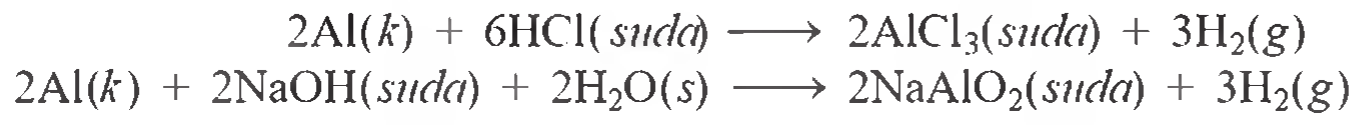
tar basamak, alüminyum oksit (e.n. 2045°C) için çözücü olarak kriyolit,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (e.n. 1000°C) kullanımıdır. Karışım alüminyum ve oksijen gazı üretmek üzere elektroliz edilir:



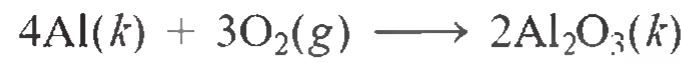
Oksijen gazı karbon anotla yüksek sıcaklıklarda tepkime vererek karbon monoksit oluşturur ve bu gaz olarak çıkar. Sıvı alüminyum metali (e.n. 660,2°C) kabın dibine doğru gider ve işlem sırasında oradan zaman zaman akıtılarak alınır.

Alüminyum kullanılan metaller arasında çok yönlülüğü en fazla olan bir metaldir. Düşük bir yoğunluğa (2,7 g/cm<sup>3</sup>) ve yüksek mukavemete (uzatılabilir ve çekilebilir) sahiptir. Alüminyum, biçimlendirilebilir ve folyo haline getirilebilir. Mükemmel bir elektrik iletkenidir. İletkenliği bakırın iletkenliğinin yüzde altmışbeşi kadardır. Ancak, alüminyum ucuz ve hafif olduğundan yüksek-voltaj hatlarında yaygın biçimde kullanılır. Alüminyumun asıl kullanımı uçak yapımı olmasına karşın, saf metalin kendisi çok yumuşak ve zorlanma karşısında direnci zayıftır. Ancak, küçük miktarlarda bakır, magnezyum, mangan ya da silisyum ile alaşımlanarak mekanik özellikleri büyük ölçüde iyileştirilir. Alüminyum canlılar tarafından kullanılmaz ve genel olarak zehirsiz olarak bilinir.

Periyodik çizelgede belli bir periyot boyunca soldan sağa gidildikçe metalik özelliklerin kademeli olarak azaldığı görülür. Buna göre alüminyum aktif bir metal olarak değerlendirilmesine karşın, su ile sodyum ve kalsiyumun etkileştiği gibi etkileşmez. Alüminyum, hidroklorik asit ve kuvvetli bazlarla aşağıda verildiği gibi etkileşir:



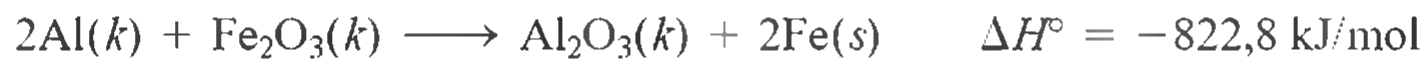
Alüminyum havaya maruz bırakıldığında, kolayca oksit [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] oluşturur:



Bu dirençli oksit katmanı, metalik alüminyumı daha fazla korozyondan korur ve ona beklenmedik bir inertlik kazandırır.

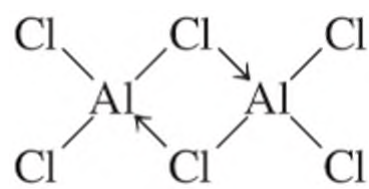
Alüminyum oksit çok büyük bir ekzotermik oluşum entalpisine sahiptir ( $\Delta H_{\text{ol}}^\circ = -1670 \text{ kJ/mol}$ ). Bu özellik alüminyumı katı itici olarak roketlerde, bazı uzay mekiklerinde kullanılmaya elverişli hale getirir. Alüminyum ve amonyum perklorat ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) karışımı ateşlendiğinde, alüminyum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e yükseltgenir ve tepkime sonucu açığa çıkan ısı gazların büyük bir kuvvetle genişlemesine yol açar. Bu etki roketi yukarıya doğru hareket ettirir.

Alüminyumun oksijene karşı büyük ilgisi sayesinde, toz halindeki alüminyum ile bazı metal oksitler (özellikle geçiş metali oksitleri) ilgili metali oluşturmak üzere tepkime verir. Bu tipik tepkime şöyle gösterilebilir,



ve 3000°C'ye ulaşan sıcaklık yükselmesiyle sonuçlanır. *Termit tepkimesi* denilen bu tepkime demir ve çeliğin kaynak yapılmasında kullanılır (Şekil 21.19).

Alüminyum klorür dimer halde bulunur:



Erimiş kriyolit elektroliz için iyi bir iletken ortam sağlar.

Film  
Alüminyum Üretimi



Şekil 21.19 Termite tepkimesinin sıcaklığı 3000°C'a çıkabilir.



## Alüminyum Geri Dönüşümü

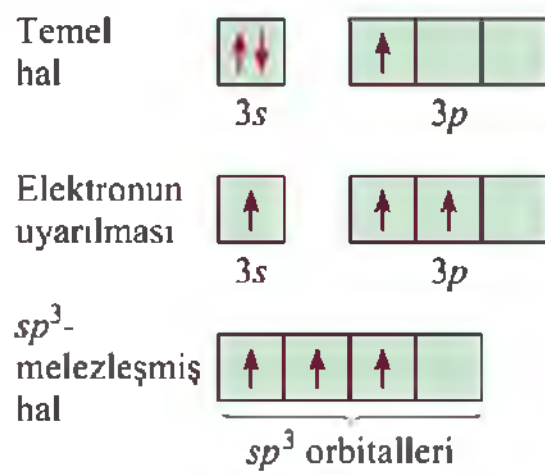
**A**lüminyum kutuları 1960'ta hemen hemen hiç bilinmiyordu; 1970'lerin henüz başlarında bu kutular için kullanılan alüminyum yaklaşık 0.6 milyon tondur. İçecek endüstrisinde

alüminyumun bu kadar yaygın olmasının nedenleri; zehirsiz, kokusuz, tatsız ve ağırlıkça hafif olmasıdır. Ayrıca alüminyum ısı iletkenidir ve içindeki sıvı kolayca soğutulabilir.



Solda: Geri dönüşüm için toplanmış alüminyum kutular.

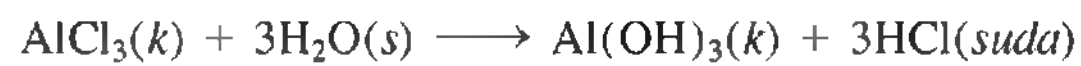
Sağda: geri dönüşüme giren alüminyumun eritilmesi ve saflaştırılması.



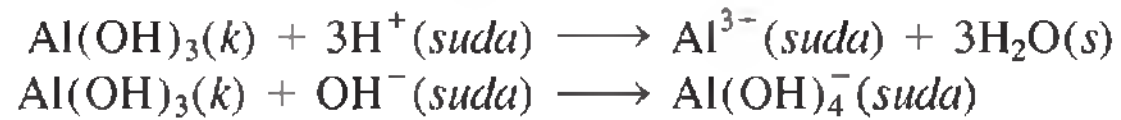
**Şekil 21.20**  $Al_2Cl_6$ 'da bir Al atomunun  $sp^3$  melezleşmesi. Her bir Al atomu, bir çift Cl atomu elektronunu kabul edebilecek boş  $sp^3$  orbitaline sahiptir.

2002'de, kimyacılar diboran ( $B_2H_6$ ) gibi köp-rüleşmiş hidrojen atomlarına sahip, alüminyum hidrürün ( $Al_2H_6$ ) ilk üyesini elde ettiler.

Klor atomları köprüstünün her biri, iki alüminyum atomuyla bir normal kovalent bağ ve bir koordine kovalent bağ ( $\rightarrow$  ile gösterilen) oluşturur. Her alüminyum atomunun  $sp^3$ -melezleşmesi yaptığı, böylece boş  $sp^3$  melez orbitalinin klor atomunun bir elektron çiftini alabildiği varsayılır (Şekil 21.20). Alüminyum klorür şöyle hidroliz olur:



Alüminyum hidroksit tıpkı  $Be(OH)_2$  gibi amfoteriktir:



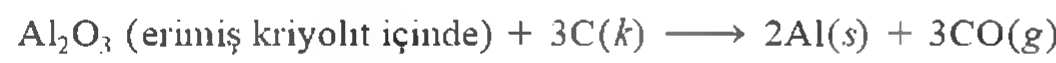
Yapıları iyi bilinen bor hidrür bileşiklerinin tersine, alüminyum hidrür herbir atomunun hidrojen köprüstü ile sekizyüzlü biçiminde sarıldığı bir polimerdir (Şekil 21.21).

Alüminyum sülfat ve potasyum sülfatın sulu karışımını yavaş yavaş buharlaştırıldığında  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  kristalleri oluşur. Benzer kristaller  $K^+$  iyonunun  $NH_4^+$  veya



Bununla birlikte, alüminyum talebindeki bu muazzam artışın bir de geri dönüşü vardır. ABD’de yılda 1,36 milyon tondan fazla metal kutu ve folyo çöpe atılmaktadır. Bütün bunlar çevreyi ve toprağı kirletmektedir. Bu çevre sorununun ve sınırlı kaynakların hızla tükenmesinin önlenmesinin en iyi çözümü bunları geri dönüşüme sokmaktır.

Atık alüminyumun geri dönüştürülmesindeki ekonomik kazanç nedir? Şimdi, boksitten alüminyum üretilmesi ile tüketilen enerjiyi atık alüminyumun yeniden işlenmesinde tüketilen enerji ile karşılaştıralım. Hall işlemi için toplam tepkime şöyle gösterilebilir:



1000 °C’de  $\Delta H^\circ = 1340 \text{ kJ/mol}$  ve  $\Delta S^\circ = 586 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ , tepkimenin standart serbest enerji değişimi.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 1340 \text{ kJ/mol} - (1273 \text{ K}) \left( \frac{586 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \left( \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) \\ &= 594 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

ile verilir. Eşitlik (18.3)  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ; olduğundan boksitten 1 mol alüminyum üretmek için gereken elektrik enerji miktarı 594 kJ/2 ya da 297 kJ’dür.

Geri kazanımda ise, sadece metali erime sıcaklığına (660°C) kadar ısıtma ile erime ısısını (10,7 kJ/mol) sağlayacak

kadar enerji gerektirir. 1 mol alüminyum 25°C’den 660°C’ye ısıtmak için gereken ısı:

$$\begin{aligned} \text{ısı girişi} &= Ms\Delta t \\ &= (27,0 \text{ g})(0,900 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C})(660 - 25)^\circ\text{C} \\ &= 15,4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Burada  $M$  mol kütlesi,  $s$  Al için özgül ısı ve  $\Delta t$  sıcaklık değişimidir. Buna göre 1 mol alüminyumun geri dönüşümü için gereken toplam enerji şöyle hesaplanır:

$$\begin{aligned} \text{toplam enerji} &= 15,4 \text{ kJ} + 10,7 \text{ kJ} \\ &= 26,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

İki yöntemin harcadığı enerjileri karşılaştırmak için şu işlemi yapabiliriz:

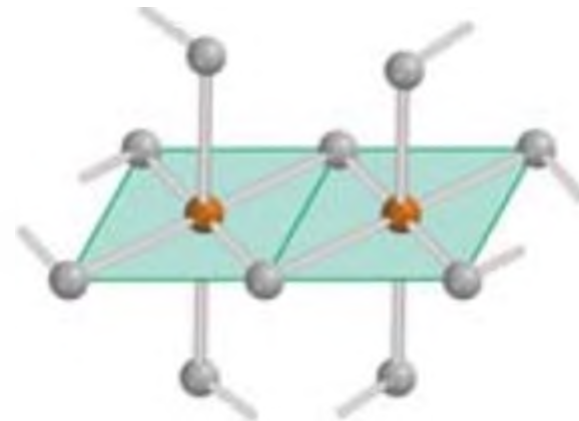
$$\begin{aligned} \frac{\text{1 mol Al'un geri dönüşümü için gerekli enerji}}{\text{elektrolizle 1 mol Al üretmek için gerekli enerji}} &= \frac{26,1 \text{ kJ}}{297 \text{ kJ}} \times \%100 \\ &= \%8,8 \end{aligned}$$

Buna göre alüminyum kutuların geri dönüşümü, boksitten alüminyum üretimine göre %91 enerji tasarrufu sağlar. Alüminyum geri dönüşümü ABD’de her yıl 20 milyar kilowatt-saat, yani yıllık tüketiminin yüzde biri kadar tasarruf sağlar (Watt güç birimidir, 1 watt = 1 J/s).

$\text{NH}_4^+$  iyonlarıyla ve  $\text{Al}^{3+}$  iyonunun  $\text{Cr}^{3+}$  veya  $\text{Fe}^{3+}$  ile yer değiştirmesiyle de oluşabilir. Bu bileşiklere *şap* denir ve genel formülleri şöyledir:



Şaplar çift tuzlardır, yani iki farklı katyon içeren tuzlardır.



**Şekil 21.21** Alüminyum hidrürün yapısı. Bileşiğin bir polimer olduğuna dikkat ediniz. Her Al atomu altı hidrojen köprüsüyle sekizyüzlü biçiminde sarılmıştır.



## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Reaktivliklerine bağlı olarak metaller doğada serbest ya da bileşikleri halinde bulunurlar.
2. Metallerin cevherlerinden elde edilmesi üç aşamalı bir işlemdir. İlk olarak cevher hazırlanır, ikinci olarak çoğunlukla bir indirgeme işlemiyle metal elde edilir ve son olarak saflaştırılır.
3. Metallerin saflaştırılmasında yaygın kullanılan yöntemler damıtma, elektroliz ve bölgesel arıtmadır.
4. Metalik bağlar, elektron denizine daldırılmış pozitif iyonlar arasındaki kuvvetler olarak düşünülebilir. Band kuramına göre atom orbitalleri enerji bandları oluşturmak üzere kaynaşırlar. Elektronları, madde içinde serbestçe hareket edebilecekleri iletkenlik bandına kolayca geçebilen maddeler iletkenlerdir.
5. Yalıtkanlar, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji eşiği, elektronların kolayca iletkenlik bandına itilemeyeceği kadar yüksek olan maddelerdir. Yarı iletkenlerde elektronlar enerji eşiğini yüksek sıcaklık-

larda geçebilirler ve bu nedenle iletkenlik, sıcaklığın artmasıyla daha çok elektronun iletkenlik bandına geçmesiyle artar.

6. *n*-tipi yarı iletkenler verici(donor) safsızlıklar ve fazladan elektron içerirler. *p*-tipi yarı iletkenler alıcı safsızlıklar ve "pozitif oyuklar" içerirler.
7. Alkali metaller en aktif metalik elementlerdir. Bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağındadırlar. Özel koşullar altında bunlardan bazıları bir değerli negatif iyonlar da oluşturur.
8. Toprak alkali metaller, alkali metallerden biraz daha az aktiftirler. Bileşiklerinde her zaman +2 yükseltgenme basamağındadırlar. Periyodik çizelgede, grup içinde toprak alkali metallerin metalik özellikleri yukarıdan aşağıya doğru artar.
9. Koruyucu oksit oluşumu nedeniyle alüminyum su ile tepkime vermez; hidroksiti amfoteriktir.

## Anahtar Kelimeler

Alıcı safsızlık, s. 943

Alaşım, s. 934

Amalgam, s. 934

Band kuramı, s. 941

İletken, s. 942

Verici(donor) safsızlık, s. 942

Ferromanyetik, s. 934

Yalıtkan, s. 942

Metalurji, s. 934

Mineral, s. 933

*n*-Tipi yarı iletken, s. 942

Cevher, s. 933

*p*-Tipi yarı iletken, s. 943

Pirometalurji, s. 935

Yarı iletkenler, s. 942

## Sorular ve Problemler

### Metallerin Bulunuşu

#### Tarama Soruları

- 21.1 Mineral, cevher ve metalurji terimlerini tanımlayınız.
- 21.2 Doğada çoğunlukla elementel halde bulunan metalleri ve doğada her zaman bileşikleri halinde bulunan üç metali belirtiniz.
- 21.3 Verilen minerallerin formüllerini yazınız: (a) kalsit, (b) dolomit, (c) florit, (d) halit (e) korundum, (f) magnetit, (g) beril, (h) galen, (i) epsomit, (j) anhidrit.
- 21.4 Formülü verilen mineralleri adlandırınız: (a)  $MgCO_3$ , (b)  $Na_3AlF_6$ , (c)  $Al_2O_3$ , (d)  $Ag_2S$ , (e)  $HgS$ , (f)  $ZnS$ , (g)  $SrSO_4$ , (h)  $PbCO_3$ , (i)  $MnO_2$ , (j)  $TiO_2$ .

### Metalurjik İşlemler

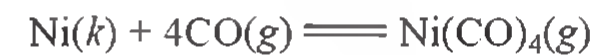
#### Tarama Soruları

- 21.5 Cevher hazırlamanın ana aşamalarını açıklayınız.
- 21.6 Metalurjide "kavurma" ne demektir? Kavurma neden hava kirlenmesi ve asit yağmurlarının ana kaynağıdır?

- 21.7 Metal üretiminde kullanılan kimyasal ve elektrolitik indirgeme işlemlerini örneklerle açıklayınız.
- 21.8 Metal saflaştırmasının ana basamaklarını açıklayınız.
- 21.9 Yüksek fırında demir elde edilmesini açıklayınız.
- 21.10 Çelik üretim işlemlerini kısaca açıklayınız.

#### Problemler

- 21.11 Nikel saflaştırması için Mond işleminde metalik nikel üzerinden  $Ni(CO)_4$  oluşturmak için CO geçirilir:



$CO(g)$  ve  $Ni(CO)_4(g)$ 'ın standart serbest oluşum enerjileri sırayla  $-137.3 \text{ kJ/mol}$  ve  $-587.4 \text{ kJ/mol}$  dir.  $80^\circ C$ 'de tepkimenin denge sabitini hesaplayınız. ( $\Delta G^\circ_{ol}$  değerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.)

- 21.12 Bakır elektrolizle saflaştırılır (bak. Şekil 21.6). 5.00 kg'lık bir anodun kullanıldığı hücrede akım 37.8 A'dır. Bu anodun tamamen çözülmesi ve saf bakırın

katotta toplanması için ne kadar süre(saat) akımı geçmelidir?

- 21.13 Şekil 21.6'da açıklanan bakırın elektrolitik saflaştırılması işlemini göz önüne alınız. Bakırın şu safsızlıkları içerdiğini varsayınız: Fe, Ag, Zn, Au, Co, Pt, ve Pb. Hangi metaller yükseltgenecek ve çözeltide çözünecektir, hangileri elementel olarak hücre di-bindeki çamura geçecektir?
- 21.14** Sfalerit'ten (ZnS) çinkoyu nasıl elde edersiniz?
- 21.15 Rutil'den (TiO<sub>2</sub>) başlayarak saf titanyum metalinin nasıl elde edileceğini açıklayınız. (*İpucu:* önce TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> dönüştürülür. Sonra TiCl<sub>4</sub>, Mg ile indirgenir. TiCl<sub>4</sub>, Mg, ve MgCl<sub>2</sub> ün fiziksel özellikleri bir kimya el kitabında bulunabilir.)
- 21.16** Bir maden kalkopirit'ten (CuFeS<sub>2</sub>) yılda  $2.03 \times 10^8$  kg bakır üretmektedir. Cevher kütlece sadece yüzde 0.80 Cu içermektedir. (a) Eğer cevher yoğunluğu 2.8 g/cm<sup>3</sup> ise, yılda tüketilen cevherin hacmini cm<sup>3</sup> olarak hesaplayınız. (b) Kavurma sonucu salınan SO<sub>2</sub>'in kütlelerini hesaplayınız (tek köktürt kaynağı-nın kalkopirit olduğunu varsayınız).
- 21.17 Aşağıda verilen bileşiklerden hangilerinde, elementel metal elde etmek için elektroliz gereklidir? Ag<sub>2</sub>S, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>.
- 21.18** Demir, yeryüzünde alüminyumun üçte ikisi kadar bolluğa sahip olmasına rağmen, aynı miktarları karşılaştırıldığında, demirin üretim maliyeti alüminyumun dörtte biridir. Neden?

### Elektriksel İletkenliğin Bağ Kuramı

#### Tarama Soruları

- 21.19 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: iletken, yalıtkan, yarı iletken element,verici(donor) safsızlıklar, alıcı safsızlıklar, *n*-tipi yarı iletkenler, *p*-tipi yarı iletkenler.
- 21.20 Metallerde, yalıtkanlarda ve yarı iletken elementlerde, bağların doğasını kısaca açıklayınız.
- 21.21 *n*-tipi yarı iletkenler ve *p*-tipi yarı iletkenlerin genel niteliklerini açıklayınız.
- 21.22 Silisyumun aşağıdaki elementlerle *n*-tipi yarı iletkenler mi yoksa *p*-tipi yarı iletkenler mi oluşturacağını belirtiniz.

### Alkali Metaller

#### Tarama Soruları

- 21.23 Ticari sodyum nasıl elde edilir?
- 21.24 Potasyum, tuzlarından niçin elektrolitik olarak elde edilmez?
- 21.25 Aşağıdaki bileşiklerin kullanıldığı yerleri açıklayınız. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, KO<sub>2</sub>.
- 21.26 Hangi koşullarda sodyum ve potasyum, Na ve K iyonları oluşturur?

### Problemler

- 21.27 Aşağıdaki eşitleri tamamlayınız ve denkleştiriniz:
- (a)  $K(k) + H_2O(s) \longrightarrow$
- (b)  $NaH(k) + H_2O(s) \longrightarrow$
- (c)  $Na(k) + O_2(g) \longrightarrow$
- (d)  $K(k) + O_2(g) \longrightarrow$
- 21.28** Aşağıdaki tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız: (a) sodyumun su ile tepkimesi; (b) NaOH'in sulu çözeltisinin CO<sub>2</sub> ile tepkimesi; (c) katı Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün HCl çözeltisi ile tepkimesi; (d) katı NaHCO<sub>3</sub>'ün HCl çözeltisi ile tepkimesi; (e) katı NaHCO<sub>3</sub>'ün ısıtılmasıyla oluşan tepkime.
- 21.29 Sodyum hidrür (NaH) bir çok organik çözücü için kurutucu olarak kullanılabilir. Bunun nasıl gerçekleştiğini açıklayınız.
- 21.30** 25.0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün aşırı miktarda hidroklorik asitle etkileşiminden elde edilen CO<sub>2</sub>'in 10.0°C ve 746 mmHg basınçta hacmini hesaplayınız.

### Toprak Alkali Metaller

#### Tarama Soruları

- 21.31 Yaygın olarak bulunan magnezyum ve kalsiyumun cevherlerini sıralayınız.
- 21.32 Ticari olarak kalsiyum ve magnezyum metalleri nasıl elde edilir?

### Problemler

- 21.33 Ek 3'teki termodinamik verileri kullanarak aşağıdaki bozunmalar için  $\Delta H^\circ$  değerlerini hesaplayınız:
- (a)  $MgCO_3(k) \longrightarrow MgO(k) + CO_2(g)$
- (b)  $CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$
- Hangi bileşik ısıyla daha kolay bozunur?
- 21.34** Magnezyum ve derişik nitrik asitten başlayarak, magnezyum oksidin nasıl elde edileceğini açıklayınız. [*İpucu:* önce Mg, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'a dönüştürülür ardından Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'in ısıtılmasıyla MgO elde edilebilir.]
- 21.35 Magnezyum klorür elde etmenin iki yolunu açıklayınız.
- 21.36** Magnezyumun ikinci iyonlaşma enerjisi ilkinin yaklaşık iki katıyken, üçüncü iyonlaşma enerjisi 10 kat büyüklüktedir. Üçüncü elektronun koparılması niçin bu kadar çok enerji gerektirir?
- 21.37 2A Grubu metallerinin sülfatlarının sudaki çözünürlüklerine göre sıralayınız. Sıralamayı açıklayınız. (*İpucu:* Bir kimya el kitabına başvurmanız gerekir.)
- 21.38** Helyumun dış kabuğunda toprak alkali metallerin dış kabuğundaki kadar elektron vardır. 2A Grubu metalleri inert değilken, helyumun niçin inert olduğunu açıklayınız.
- 21.39 Kalsiyum havaya maruz kaldığında önce kalsiyum oksite sonra kalsiyum hidrokside en sonunda da kalsiyum karbonata dönüşür. Her bir basamak için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız.
- 21.40** (a) sönmemiş kireç, (b) sönmüş kireç, (c) kireç suyunun fomüllerini yazınız.



## Alüminyum

### Tarama Soruları

- 21.41 Hall işlemiyle alüminyum üretimini açıklayınız.  
21.42 Alüminyumun inert yapan nedir?

### Problemler

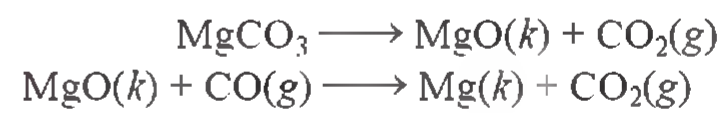
- 21.43 Hall elektroliz işlemi bulunmadan önce, alüminyum eldesi alüminyum klorürünün bir aktif metalle indirgenmesiyle gerçekleştirilirdi. Bu yolla alüminyum üretmek için hangi metalleri kullanır dınız?
- 21.44** 32,6 A akım uygulanarak Hall işlemiyle 664 g Al eldesi kaç saat alır?
- 21.45 Alüminyum,  $\text{AlCl}_4^-$  ve  $\text{AlF}_6^{3-}$  kompleks iyonlarını oluşturur. Bu iyonların molekül şeklini açıklayınız.  $\text{AlCl}_6^{3-}$  kompleksi oluşmaz. Neden? (İpucu:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının birbirine göre büyüklüklerini göz önünde bulundurunuz.)
- 21.46** Hall işlemiyle alüminyumun elektrolitik üretiminin toplam tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.
- $$\text{Al}_2\text{O}_3(k) + 3\text{C}(k) \longrightarrow 2\text{Al}(s) + 3\text{CO}(g)$$
- 1000°C'de bu tepkimenin standart serbest enerjisi 594 kJ/mol'dür. (a) Bu sıcaklıkta 1 mol Al üretmek için gereken minimum voltajı hesaplayınız. (b) Gerçek voltaj bu ideal değerın tam üç katıysa, bir kg metal üretmek için gereken enerjiyi hesaplayınız.
- 21.47 Bazı çözeltide alüminyum metali kuvvetli bir indirgen reaktiftir ve  $\text{AlO}_2^-$  iyonuna yükseltgenir. Bazı çözeltide Al'un aşağıdakilerle tepkimeleri için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız: (a)  $\text{NaNO}_3$ , amonyak oluşumu; (b) su, hidrojen çıkışı; (c)  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , metalik kalay oluşumu.
- 21.48** Alüminyum nitratin ısı olarak bozunarak, alüminyum oksit, azot dioksit ve oksijen gazı vererek bozunması için denkleştirilmiş eşitliği yazınız.
- 21.49 Alüminyumun bilinen metaller içerisinde en çok yönlü bir metal yapan bazı özelliklerini açıklayınız.
- 21.50** Gaz halindeki  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  bir ideal gaz gibi davranmasına karşın, basıncı sıcaklık artışı ile ideal gaz denkleminde beklenenden çok daha hızlı yükselir. Açıklayınız.
- 21.51 Alüminyumla başlayarak aşağıdakilerin nasıl elde edileceğini denkleştirilmiş eşitlikleri yazarak açıklayınız (a)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , (d)  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .
- 21.52** Gaz fazındaki  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  bileşiği  $\text{AlCl}_3$  oluşturmak üzere ayrıştığında bağ değişimini açıklayınız.

### Ek problemler

- 21.53 Çelik üretiminde P, S ve Si gibi safsızlıklar ametal oksitlerine dönüşerek uzaklaşır. Fırın içine  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{MgCO}_3$  döşenmiştir ve bunlar yüksek sıcaklıkta bozunarak CaO ve MgO oluşturur. CaO ve MgO söz

konusu ametal oksitlerin giderilmesine nasıl yardımcı olur?

- 21.54** 1,164 g metal sülfür havada kavrulduğunda 0,972 g metal oksit oluşuyor. Eğer bu metalin yükselgenme basamağı +2 ise metalin mol kütleini hesaplayınız.
- 21.55 Metalik baği açıklayan eski bir görüşe göre, metalik bağ metal atomları arasında ortaklaşan lokalize elektron çiftlerinden ibarettir. Bu bakış açısına karşı çıkmak için hangi kanıtlar size yardımcı olabilir?
- 21.56** Şekil 21.6'ya bakarak  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}^+$ 'nın katotta indirgenmesini mi  $\text{H}_2\text{O}$ 'un anotta yükseltgenmesini mi beklersiniz?
- 21.57 0,450 g çelik numunesi safsızlık olarak mangan içermektedir. Numune, asidik çözeltide çözölmüş ve mangan,  $\text{MnO}_4^-$  iyonuna yükseltgenmiştir. Bu  $\text{MnO}_4^-$  50,0 mL 0,0800 M  $\text{FeSO}_4$  çözeltisiyle  $\text{Mn}^{2+}$  ye indirgenmiştir. Artan  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları 22,4 mL 0,0100 M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ile  $\text{Fe}^{3+}$  e yükseltgenmiştir. Örnekteki manganın kütlece yüzdesini hesaplayınız.
- 21.58**  $\Delta G^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  değeri -741,0 kJ/mol ve  $\Delta G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$  değeri -1576,4 kJ/mol olduğuna göre, aşağıdaki tepkimelerin 25°C'de  $\Delta G^\circ$  değerlerini hesaplayınız:
- (a)  $2\text{Fe}_2\text{O}_3(k) \longrightarrow 4\text{Fe}(k) + 3\text{O}_2(g)$   
(b)  $2\text{Al}_2\text{O}_3(k) \longrightarrow 4\text{Al}(k) + 3\text{O}_2(g)$
- 21.59 Alüminyum bileşiklerini örnek alarak, amfoterliğin ne anlama geldiğini açıklayınız.
- 21.60** Metalurjik işlem inert bir atmosfer gerektirdiğinde bunu sağlamak için genellikle azot kullanılır. Ancak,  $\text{TiCl}_4$ 'ün magnezyumla tepkimesinde helyum kullanılır. Bu işlem için azotun neden uygun olmadığını açıklayınız.
- 21.61 Sodyumun buhar fazında  $\text{Na}_2$  türlerinin oluştuğu gösterilmiştir. Molekül orbital enerji-düzeyi diyagramıyla "disodyum molekülü" oluşumunu açıklayınız. Toprak alkali metallerin benzer bir özellik göstermeleri beklenebilir mi?
- 21.62** Aşağıdaki gözlemleri açıklayınız: (a)  $\text{AlCl}_3$  sulu çözeltisi asidiktir. (b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bileşiği NaOH çözeltisinde çözölmür ama  $\text{NH}_3$  çözeltisinde çözölmür.
- 21.63 Verilen tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikleri yazınız: (a) alüminyum karbonatın ısıtılması; (b)  $\text{AlCl}_3$  ve K arasındaki tepkime; (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltileri arasındaki tepkime.
- 21.64** Kalsiyum oksitin seyreltik HCl ile tepkimesi için denkleştirilmiş eşitliği yazınız.
- 21.65 Magnezyum elde etmek için aşağıdaki işlemde yanlış olan nedir?



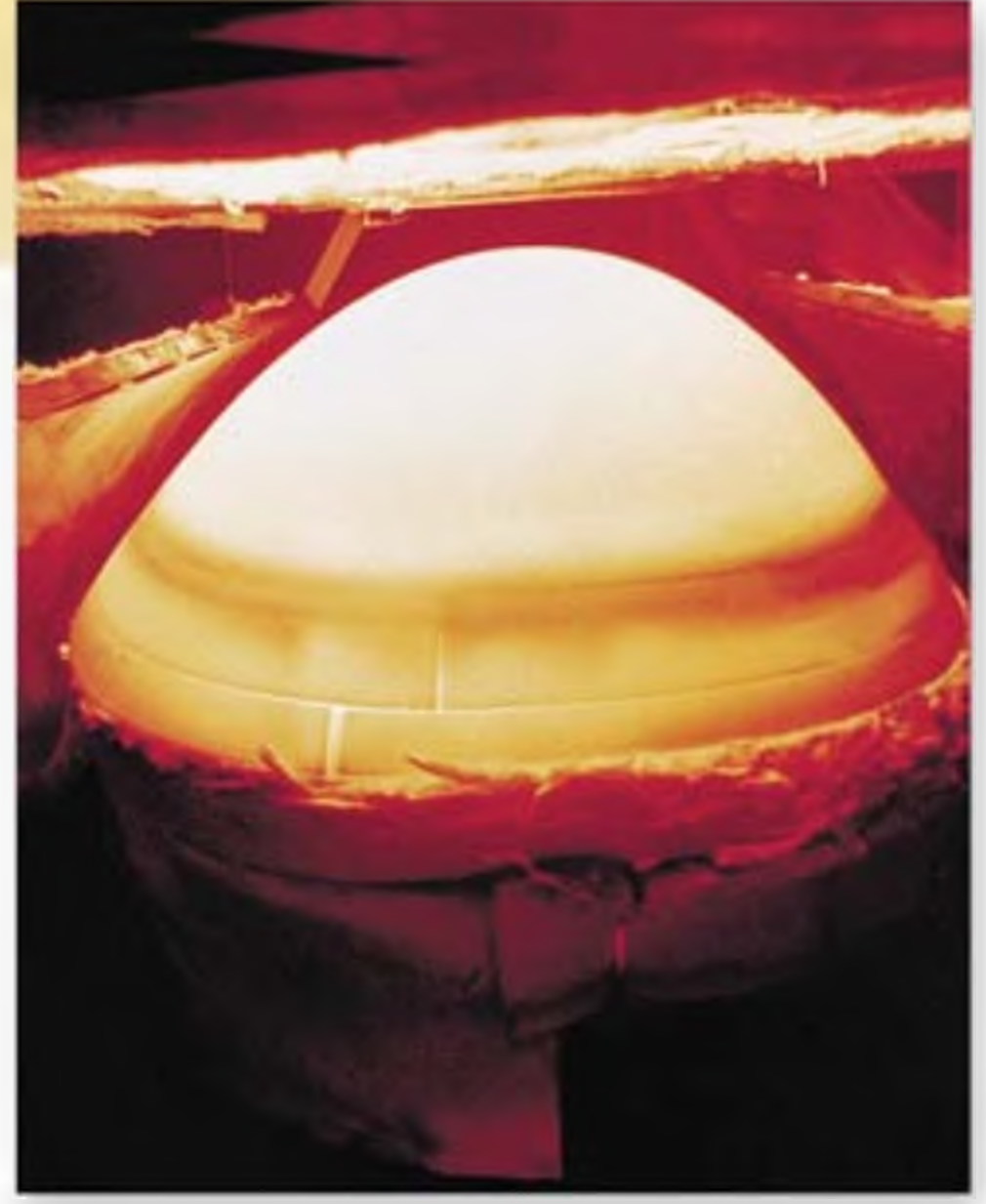
- 21.66** Metallerin çoğunun parlak görünmesini açıklayınız.

- 21.67 1A Grubunun son üyesi fransiyumun kimyasal özelliklerini tahmin ediniz.
- 21.68** Aşağıdaki bileşiklerin her birinin tıbbi ya da sağlıkla ilgili uygulamalarını açıklayınız: NaF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (Bileşiklerden bazıları için internet araştırması yapmanız gerekebilir.)
- 21.69 Aşağıdaki iki tepkime şeması magnezyumla ilgili-  
dir. *Şema I*: Magnezyum oksijenle yakıldığında beyaz bir katı (A) oluşur. A katısı 1M HCl'de çözünerek renksiz bir çözelti oluşturur (B). B'ye  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  katılmasıyla beyaz bir çökelek oluşur (C). C ısıtılırsa D ve renksiz bir gaz (E) oluşturarak bozunur. E kireç suyundan [sulu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  süspansiyonu] geçirilirse, beyaz bir çökelek (F) oluşur. *Şema II*: Magnezyumun 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile tepkimesi sonucu renksiz bir çözelti (G) oluşur. G aşırı NaOH ile tepkimesi beyaz bir çökelek (H) oluşturur. H çökeleği 1M  $\text{HNO}_3$ 'de çözünerek renksiz bir çözelti oluşturur. Bu çözelti yavaşça buharlaştığında beyaz katı (I) kalır. I katısı ısıtılırsa kahverengi bir gaz çıkar. A'dan I'ya kadar türlerin tanımlarını yapınız ve ilgili tepkimelerin denklemlerini yazınız.
- 21.70** Lityum ve magnezyum bazı kimyasal özellikler yönünden çapraz bir ilişki sergilerler. Lityum ve magnezyum, oksijen ve azot ile tepkimeleri açısından nasıl birbirine benzerler? Bir kimya elkitabına bakarak bu iki metalin karbonat, florür ve fosfatlarının çözünürlüklerini karşılaştırınız.
- 21.71 Oksit, peroksit ve süper oksitlerinin oluşumunu önlemek için alkali metaller bazen inert bir atmosferde saklanır. Lityum için şu gazlardan hangisi kullanılmaz? Neden? Ne, Ar,  $\text{N}_2$ , Kr.
- 21.72** Şu metallerden hangisi doğada elementel halde bulunamaz: Ag, Cu, Zn, Au, Pt?
- 21.73 Bir metal yüzeyi ısıtıldıktan sonra (tava gibi) suya damlamış yağ görüntüsüne benzer görünüm alır. Niçin?
- 21.74** A, B, C, ve D metalleri ile yapılan deneyler aşağıdaki sonuçları verir.
- (a) Sadece B ve C metalleri 0.5 M HCl ile  $\text{H}_2$  çıkışı vererek tepkime verir.
- (b) B metali A, C, ve D metallerinin iyonlarını içeren bir çözeltiye atıldığında metalik A, C, ve D oluşur.
- (c) A metali 6 M  $\text{HNO}_3$  ile etkileşir ama D etkileşmez.
- Bu metalleri artan indirgeme güçlerine göre sıralayınız. A, B, C, ve D metallerine uyan 4 metal öneriniz.
- 21.75 Bakır metalinin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla azalırken  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin iletkenliği sıcaklıkla artar. Neden?
- 21.76** Bölüm içinde belirtildiği gibi, potasyum superoksit ( $\text{KO}_2$ ) solunum cihazında kullanılan yararlı bir oksijen kaynağıdır.  $20^\circ\text{C}$ 'de saklanan ve yoğunluğu  $\text{KO}_2$  yoğunluğuna eşit olan oksijen gazının basıncını hesaplayınız.  $20^\circ\text{C}$ 'de  $\text{KO}_2$  yoğunluğu  $2.15 \text{ g/cm}^3$  dir.
- 21.77 10.00 g sodyum, oksijenle tepkime vererek 13.83 g of sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ve sodyum peroksit ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) oluşturuyor. Karışımın yüzde bileşimini hesaplayınız.



# Bölüm 22

## Ametaller ve Bileşikleri



Bu uzay mekiğinin burun kısmı grafit ve silisyum karbürden yapılmıştır ve bu sayede araç Dünya atmosferine girdiğinde oluşan muazzam ısıya karşı dayanıklıdır.

### Bölüm Başlıkları

- 22.1 Ametallerin Genel Özellikleri
- 22.2 Hidrojen
- 22.3 Karbon
- 22.4 Azot ve Fosfor
- 22.5 Oksijen ve Kükürt
- 22.6 Halojenler

### Toplu Bakış

- Bu bölüm, ametallerin genel özelliklerinin incelenmesi ile başlar. (22.1)
- Periodik çizelgede hidrojenin belirli bir yere sahip olmadığını görmekteyiz. Hidrojenin eldesini ve hidrojen içeren bazı bileşiklerini göreceğiz. Ayrıca, hidrojenleme tepkimelerini ve enerji üretiminde hidrojenin rolünü tartışacağız. (22.2)
- Karbürler: siyanürler, karbon monoksit ve karbon dioksitteki karbonun inorganik dünyası üzerinde duracağız. (22.3)
- Azot, atmosferde en bol bulunan elementtir. En önemli bileşiklerini, amonyak, hidrazin ve bazı oksitlerdir. Nitrik asit, güçlü bir yükseltgendir ve kimya endüstrisinde çok önemlidir. Fosfor, 5A Grubundaki diğer bir önemli elementtir. Fosfor bileşiklerini deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) gibi genetik yapılarda yer aldığı gibi, diş ve kemikte önemli bir bileşendir. Fosfor bileşiklerini, hidrit ve oksitleri de içerir. Fosforik asitin birçok ticari uygulama alanları da vardır. (22.4)
- Oksijen, yer kabuğunda en bol bulunan elementtir. Başka elementlerle oksitler, peroksitler ve superoksitler gibi bileşiklerini vardır. Oksijenin allotropu olan ozon, çok kuvvetli bir yükseltgendir. Kükürt 6A Grubunun ikinci üyesidir, birçok metal ve ametallerle bileşiklerini vardır. Sülfirik asit, dünyada en önemli bir sanayi kimyasalıdır. (22.5)
- Halojenler, en elektronegatif ve en reaktif ametallerdir. Halojenlerin eldesi, özellikleri, tepkimeleri ve ayrıca bileşiklerinin uygulamaları üzerinde duracağız. (22.6)

**1** 18 elementten sadece 25'i ametaldır. Ametaller, metallere benzemez ve bu elementlerin kimyası farklıdır. Nispeten az sayıda olmalarına rağmen, biyolojik sistemlerde en temel elementler ametallerdir (H, C, N, P, O, S, Cl ve I). Ayrıca ametallerin bu grubu, reaktif olmayan elementleri—soy gazları— içerir. Hidrojenin eşsiz özelliği, onu periyodik çizelgede geri kalan elementlerden farklı bir yere koyar. Kimyanın büyük bir dalı—organik kimya—karbon bileşiklerini temel alır.

Bu bölümde, ametaller üzerine yoğunlaşarak bu elementleri incelemeye devam edeceğiz. Ayrıca endüstride, kimyasal ve biyolojik süreçlerde ametal ve bileşiklerinin rolleri, önemli kimyasal özellikleri üzerine tekrar vurgu yapacağız.

## 22.1 Ametallerin Genel Özellikleri

Ametallerin özellikleri, metallere göre daha çeşitlidir. Ametallerin bir kısmı, element halinde gazdır: hidrojen, oksijen, azot, flor, klor ve soygazlar. Sadece biri, brom sıvıdır. Diğer ametallerin tümü, oda sıcaklığında katıdır. Metallerden farklı olarak, ametaller ısı ve elektriği çok az iletirler; hem pozitif ve hem de negatif yükseltgenme basamaklarında bulunurlar.

Elementlerin küçük bir grubu, metaloidler (yarı metaller) olarak isimlendirilir. Bunlar, hem metal ve hem de ametallerin karakteristik özelliklerine sahiptir. Metalloidlerden, bor, silisyum, germanyum ve arsenik yarı iletken elementlerdir (bak. Kesim 21.3).

Ametaller, metallere daha elektronegatifdir. Elementlerin elektronegatiflikleri, periyodik çizelgede herhangi bir grup içinde yukarıdan aşağıya ve herhangi bir periyot boyunca soldan sağa doğru artar (bak. Şekil 9.5). Hidrojen hariç, ametaller periyodik çizelgenin yukarı sağ köşesinde yoğunlaşmışlardır (Şekil 22.1). Metal ve ametallerin birleşmesiyle meydana gelen bileşikler, metal katyonu ve ametal anyonuna sahiptir ve iyonik olma eğilimindedirler.

Bu bölümde, bilinen önemli ametallerin kimyası üzerinde duracağız: hidrojen; karbon (Grup 4A); azot ve fosfor (Grup 5A); oksijen ve kükürt (Grup 6A); flor, klor, brom ve iyot (Grup 7A).

Periyodik çizelgede, hidrojen için tam uygun bir konumun olmadığını hatırlayınız.

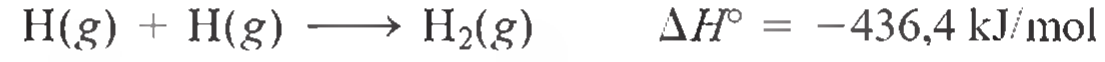
1 1A																	18 8A
1 H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9	10	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

Şekil 22.1 Baş grup ametal elementleri (mavi) ve metaloidler (gri).



## 22.2 Hidrojen

Hidrojen en basit element olarak bilinir— en iyi bilinen atom yapısında bir proton ve bir elektron vardır. Aslında, hidrojenin bu atom yapısı, sadece çok yüksek sıcaklıklarda oluşur. Normalde elementel hidrojen, iki atomlu bir moleküldür ve H atomları arasındaki ekzotermik bir tepkimenin ürünüdür:



Moleküler hidrojen renksiz, kokusuz ve zehirsiz bir gazdır. 1 atm'de sıvı hidrojen -252,9 °C'de (20,3 K) kaynar.

Hidrojen evrende en çok bulunan elementtir ve evrenin toplam kütesinin yaklaşık yüzde 70'i hidrojendir. Yerkabuğunda, diğer elementlerle bileşikleri en çok bulunan onuncu elementtir. Jüpiter ve Satürn'den farklı olarak Dünya, hafif H<sub>2</sub> molekülünü çekecek kadar yeterli çekim gücüne sahip olmadığından atmosferimizde hidrojen gazı bulunmaz.

Hidrojen bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağına, fakat iyonik hidrürlerinde -1 yükseltgenme basamağına sahiptir.

H'nin temel hal elektron dağılımı 1s<sup>1</sup>'dir. Sulu çözeltilerde hidrat yapısında olan H<sup>+</sup> iyonuna yükseltgenebilir. Bu bakımdan alkali metallere benzer. Diğer taraftan hidrojen, helyum (1s<sup>2</sup>)'un izoelektronluğu olan negatif yüklü hidrür iyonu (H<sup>-</sup>) oluşturur ve bu bakımdan halojenlere benzer. Hidrojenin çok sayıda kovalent bağlı bileşikleri vardır. Ayrıca, mükemmel hidrojen bağı oluşturma kapasitesine de sahiptir (bak. Kesim 11.2).

Hidrojen gazı, endüstriyel işlemlerde önemli bir rol oynar. Üretilen hidrojenin yaklaşık yüzde 95'i, fabrikalarda ya da yakınlarda üretildiği gibi endüstriyel işlemlerde kullanılır, örneğin amonyağın eldesinde olduğu gibi. Büyük ölçekli endüstriyel sentezi 900°C'de ve katalizör varlığında, propan (doğal gaz ve ayrıca petrol damıtma ürünü) ile su buharı arasındaki tepkime ile gerçekleştirilir:



Diğer bir işlem de ise sıcak kok kömürü yatağı üzerinden su buharı geçirilir:



Bu tepkimede oluşan karbon monoksit ve hidrojen gazı karışımı, genelde *su gazı* olarak bilinir. Havada CO ve H<sub>2</sub>, yani her ikisi de yandığı için, su gazı senelerdir yakıt olarak kullanılmıştır. Ancak, CO zehirli olduğu için su gazının yerini metan ve propan gibi gazları içeren doğal gazlar almıştır.

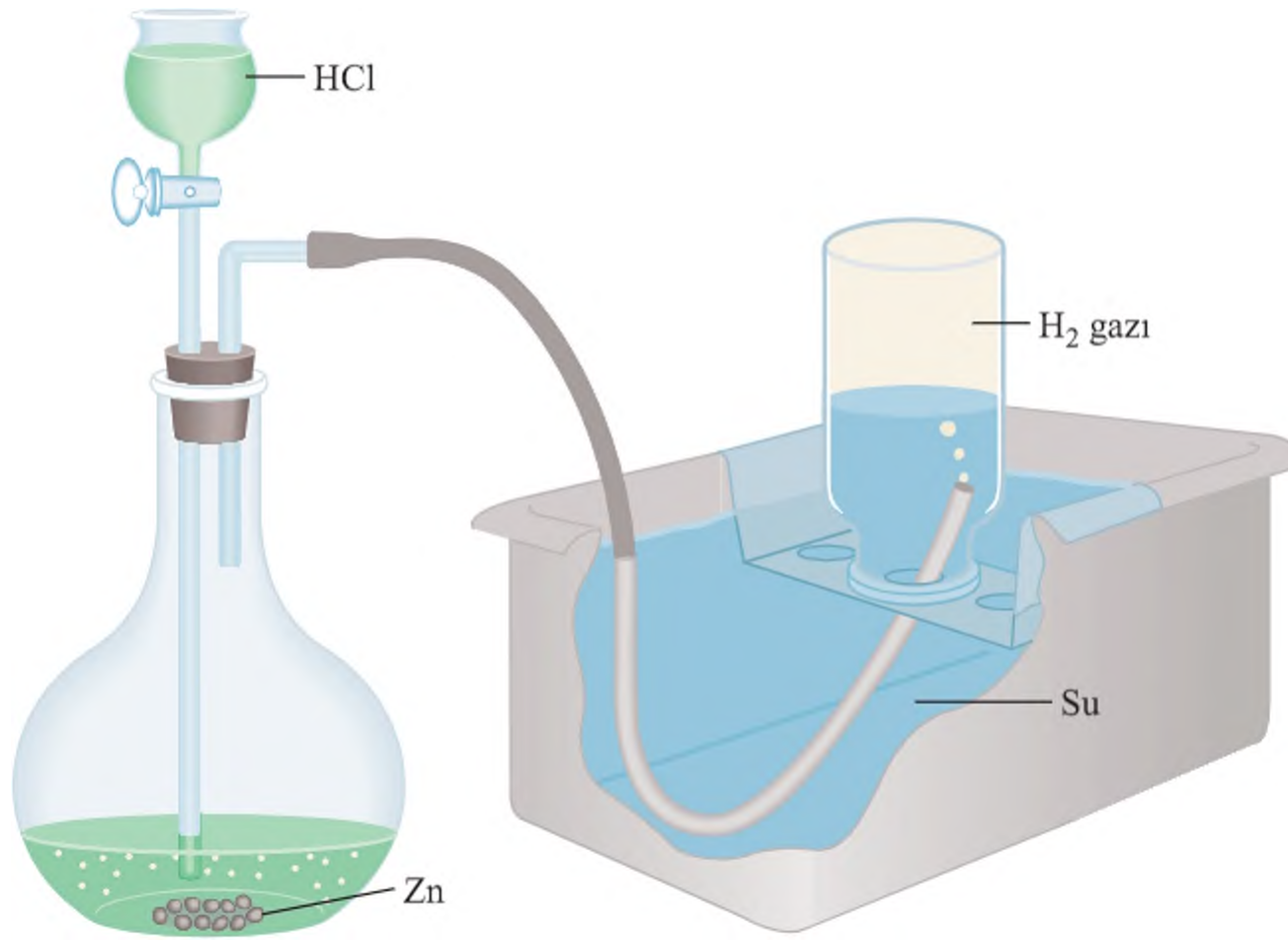
Az miktarlardaki hidrojen gazı, laboratuvarlarda çinko ve seyreltik hidroklorik asitin tepkimesinden elde edilir (Şekil 22.2):



Hidrojen gazı, ayrıca bir alkali ya da bir toprak alkali metal (Ca veya Ba) ile su arasındaki tepkime ile sentezlenebilir (bak. Kesim 4.4), ancak hidrojen gazının laboratuvarında uygun bir şekilde sentezi için bu tepkimeler çok şiddetlidir. Çok saf hidrojen gazı, suyun elektrolizinden elde edilebilir. Ancak bu yöntem pratik olsa bile büyük ölçeklerde çok fazla enerji tüketir.

### İkili Hidrürler

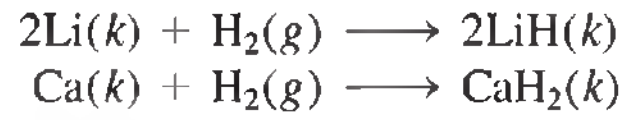
*İkili hidrürler, hidrojen ve başka bir element (metal veya ametal) içeren bileşiklerdir. Yapı ve özelliklerine göre hidrürler kabaca üç türe ayrılır: (1) iyonik hidrürler, (2) kovalent hidrürler ve (3) interstisyel hidrürler.*



**Şekil 22.2** Laboratuvar ortamında hidrojen gazının elde edildiği cihaz. Gaz su üzerinde toplanır, aynı durum oksijen gazı için de geçerlidir (bak. Şekil 5.12).

### İyonik hidrürler

*İyonik hidrürler*, moleküler hidrojenin herhangi bir alkali metal ya da Ca, Sr, Ba gibi toprak alkali metallerle doğrudan birleşmesiyle oluşurlar:



Bütün iyonik hidrürler, iyonik bileşiklerin özelliği olan yüksek erime noktasına sahip katılardır. Bu bileşiklerdeki anyon, çok güçlü Brønsted bazı olan  $\text{H}^-$ , hidrür iyonudur. Su gibi bir proton vericilerden kolayca proton alır:



Suya karşı yüksek reaktivitelerinden dolayı iyonik hidrürler, çoğunlukla organik çözücülerden eser miktardaki suyu uzaklaştırmak için kullanılır.

### Kovalent Hidrürler

*Kovalent hidrürlerde*, hidrojen atomu diğer bir elementin atomuna kovalent olarak bağlıdır. İki çeşit kovalent hidrür vardır;  $\text{CH}_4$  ve  $\text{NH}_3$  gibi farklı ayrı ayrı moleküler birimler içerenler ve  $(\text{BeH}_2)_x$  ve  $(\text{AlH}_3)_x$  gibi ( $x$  çok büyük sayı) kompleks polimerik yapılar içerenler.

Çizelge 22.3, baş grup elementlerinin ikili iyonik ve kovalent hidrürlerini göstermektedir. Bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilen bir periyot boyunca iyonikten kovalente değişir. Örneğin, ikinci periyot elementlerinin hidrürlerini göz önüne alalım:  $\text{LiH}$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HF}$ .  $\text{LiH}$  yüksek kaynama noktalı ( $680^\circ\text{C}$ ) iyonik bir bileşiktir.  $\text{BeH}_2$ 'nin yapısı (katı halde) polimeriktir; kovalent bir bileşiktir.  $\text{B}_2\text{H}_6$  ve  $\text{CH}_4$  molekülleri apolardır. Aksine  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HF}$ , polar bağın *pozitif* ucunda hidrojen atomunun yer aldığı polar moleküllerdir. Hidrürlerin bu grubunda ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HF}$ ) sadece  $\text{HF}$ , suda asit özelliği gösterir.

Şekil 22.3'de herhangi bir grupta aşağı doğru inerse, bileşikler kovalentten iyonığa değişir. Grup 2A'da örneğin,  $\text{BeH}_2$  ve  $\text{MgH}_2$  kovalenttir, fakat  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  ve  $\text{BaH}_2$  iyoniktir.

Be ve Al arasındaki çapraz ilişkiye benzer bir örnektir (bak. s. 350).



1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
LiH	BeH <sub>2</sub>											B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	
NaH	MgH <sub>2</sub>	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	
KH	CaH <sub>2</sub>											GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	
RbH	SrH <sub>2</sub>											InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	
CsH	BaH <sub>2</sub>											TlH <sub>3</sub>	PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>			

**Şekil 22.3** Baş grup elementlerinin ikili hidrürleri. Hidrojenin, aynı elementle birden fazla bileşik oluşturduğu durumlarda, sadece en basit hidrür formüllü gösterilmiştir. Birçok geçiş metal hidrürün özellikleri çok iyi ortaya konulamamaktadır.

İnterstisyel bileşikler bazen stokiyometrik olmayan bileşikler olarak isimlendirilir. Sabit oranlar yasasına uymadığına dikkat ediniz.(bak. Kesim 2.1).

### İnterstisyel Hidrürler

Moleküler hidrojen, geçiş metalleri ile bir kaç hidrür oluşturur. Bu bileşiklerin bazılarında, hidrojen atomlarının metal atomlarına oranı sabit *değildir*. Bu tür bileşikler *interstisyel hidrürler* olarak isimlendirilir. Örneğin, şartlara bağlı olarak titanyum hidrürün formülü, TiH<sub>1.8</sub> ve TiH<sub>2</sub> arasında değişebilir.

İnterstisyel hidrürlerin çoğu, elektriksel iletkenlik gibi metalik özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerde hidrojenin kesinlikle metale bağlandığı bilinmekle beraber bağlanmanın gerçek yapısı çoğu kez açık değildir.

Moleküler hidrojen palladyum (Pd) ile benzersiz bir şekilde etkileşir. Hidrojen gazı, palladyum metal yüzeyinde kolayca adsorplanır, hidrojen atomlarına ayrılır. Sonra, H atomları metalde “çözünür”. Metalin bir tarafında, H<sub>2</sub> gazı basıncı altında ve ısıtılarak, bu atomlar metale yayılır ve moleküler hidrojeni oluşturmak üzere tekrar birleşirler, gaz diğer taraftan çıkar. Başka bir gaz palladyum ile böyle etkileşmediğinden, bu işlem küçük ölçekte hidrojen gazını diğer gazlardan ayırmak için kullanılır.

### Hidrojenin İzotopları

Hidrojenin üç izotopu vardır: <sup>1</sup>H (hidrojen), <sup>2</sup>H (döteryum, simge D), ve <sup>3</sup>H (trityum, simge T). Kararlı hidrojen izotoplarının doğal bolluğu, % 99,985 hidrojen ve %0,0015 döteryumdur. Trityum, yarı ömrü 12,5 yıl olan radyoaktif bir izotopdur.

Çizelge 22.1’de H<sub>2</sub>O ve D<sub>2</sub>O’nun genel özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Döteryum oksit, veya çok kullanılan adıyla ağır su, bazı nükleer reaktörlerde soğutucu ve nükleer tepkimelerde yönlendirici olarak kullanılır (bak. Bölüm 19). D<sub>2</sub>O, Çizelge 22.1’de gösterildiği gibi H<sub>2</sub>O’dan daha düşük sıcaklıkta kaynadığından ayrım-sal damıtma ile H<sub>2</sub>O’dan ayrılabilir. D<sub>2</sub>O’yu ayırmak için diğer bir teknik, suyun elektrolizidir. Elektroliz esnasında H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>’den sekiz kat daha hızlı olduğundan elektroliz hücresinde kalan su, D<sub>2</sub>O bakımından git gide daha zengin hale gelir. İlginç bir

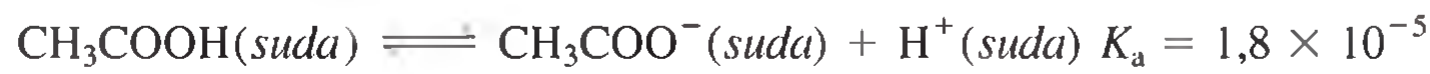
<sup>1</sup>H izotopu, protyum olarak da isimlendirilir. İzotopları farklı isimlerden oluşan tek element hidrojenidir.

**Çizelge 22.1** H<sub>2</sub>O ve D<sub>2</sub>O'nin Özellikleri

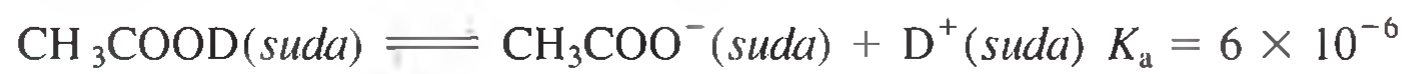
Özellik	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Mol kütlesi (g/mol)	18,02	20,03
Erime noktası (°C)	0	3,8
Kaynama noktası (°C)	100	101,4
4°C'de yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.000	1,108

şekilde, buharlaşma dışında hiç bir şekilde su giriş ve çıkışı olmayan Ölü Deniz'de [D<sub>2</sub>O]/[H<sub>2</sub>O] oranı, başka yerlerde bulunan sulardan daha yüksektir.

D<sub>2</sub>O kimyasal olarak birçok açıdan H<sub>2</sub>O'ya benzemesine rağmen zehirli bir maddedir. Bu durum döteryumun hidrojenin daha ağır olmasındandır; hidrojenin ağır izotop bileşikler genellikle hafif izotop bileşiklerinden daha yavaş tepkime verirler. Düzenli olarak H<sub>2</sub>O yerine D<sub>2</sub>O içilmesi enzim katalizinin yer aldığı asit-baz tepkimelerinde D<sup>+</sup> aktarım hızının, H<sup>+</sup> aktarım hızından yavaş olması nedeniyle ölümcül olabilir. Bu *kinetik izotop etkisi* asit iyonlaşma sabitlerinde de açıkça bellidir. Örneğin, asetik asidin iyonlaşma sabiti,

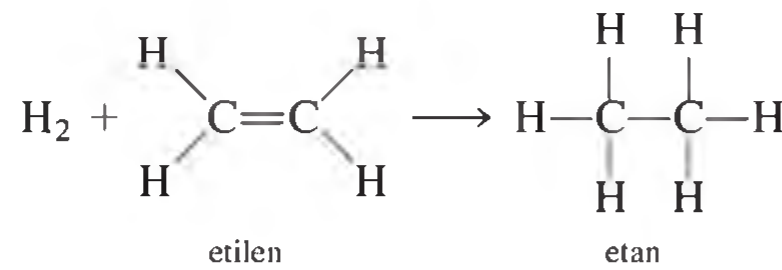


döteroasetik asitten yaklaşık üç kat daha büyüktür.



## Hidrojenlenme

**Hidrojenleme**, özellikle C=C ve C≡C bağları gibi çoklu bağlar içeren bileşiklere hidrojenin katılmasıdır. En basit hidrojenleme tepkimesi etilenin etana dönüşümüdür:



Bu tepkime normal koşullarda oldukça yavaştır. fakat nikel ve platin gibi katalizörlerin varlığında hız büyük ölçüde artırılabilir. Amonyakın Haber sentezinde olduğu gibi (bak. Kesim 13.6) katalizörün ana işlevi H—H bağına zayıflatmak ve tepkimeyi kolaylaştırmaktır.

Hidrojenleme gıda endüstrisinde önemli bir işlemdir. Bitkisel yağlar önemli besin değerine sahiptir, fakat bazı yağlar hoş olmayan tadı ve uygun olmayan molekül yapıları (yani, çok sayıda C=C bağı olması) nedeniyle kullanılmadan önce hidrojenlenmelidir. Birçok doymamış bağ içeren bu moleküller (yani, çok sayıda C=C bağı olan moleküller) havaya maruz kalırlarsa istenmeyen tatlı ürünler vererek oksidasyona uğrarlar (okside olmuş bu yağa küflü, kokmuş yağ denir). Hidrojenleme işleminde az bir miktarda nikel (yaklaşık kütlece % 0,1) yağa ilave edilir ve karışım yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen gazına maruz tutulur. İşlem tamamlandıktan sonra nikel süzülerek ayrılır. Hidrojenleme, moleküldeki çift bağların sayısını azaltır fakat onları tamamen yok etmez. Eğer bütün çift bağlar giderilirse yağ, katı ve kırılğan hale gelir. Kontrollü şartlar altında hidrojenleme ile uygun yemeklik yağ ve margarin; çığıt, mısı ve soyadan özütlenmiş bitkisel yağlardan hazırlanabilir.



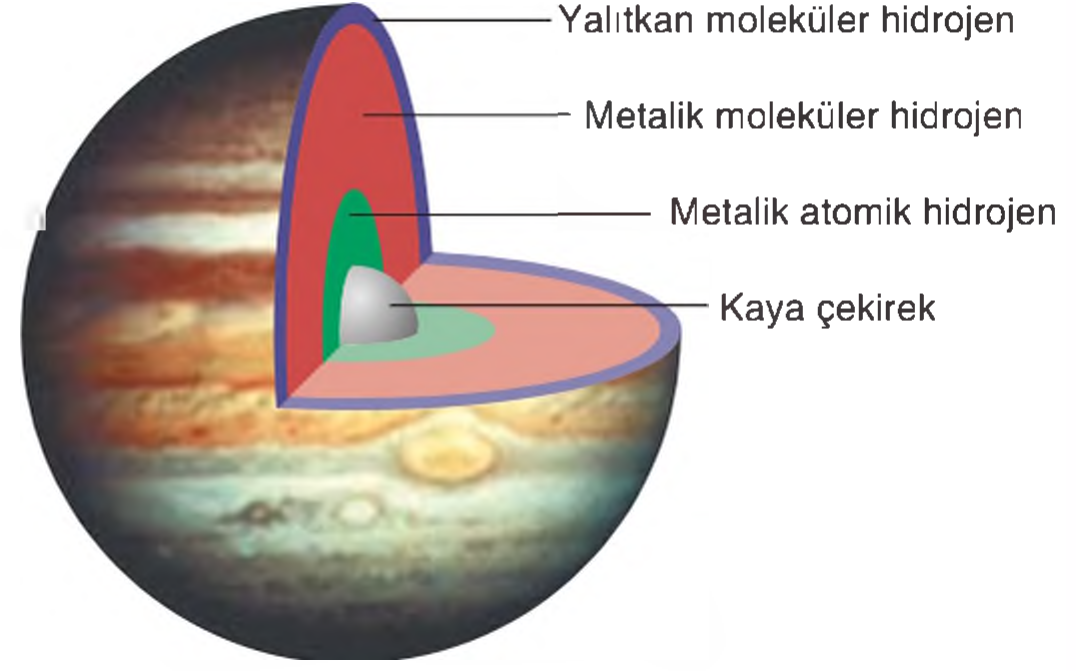
Hidrojenlemede kullanılan alimüna (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) üzerindeki platin katalizör.



## Metalik Hidrojen

Bilim adamları uzun süre hidrojen dahil ametal yapıların, son derece yüksek basınç altında nasıl davrandığıyla ilgilenmişlerdir. Bu atomlar veya moleküller sıkıştırıldığında, metalik bir hal oluşturarak bağ elektronlarının delokalize olabileceği ileri sürülmüştür. 1996 yılında, Lawrence Livermore Laboratuvarı'nda fizikçiler, sıvı hidrojenin ince (0.5 mm) bir tabakası üzerinde şok sıkıştırma oluşturmak için yaklaşık 18 metre uzunluğunda bir tabanca kullandılar. Bir an için 0.9 ve 1.4 milyon atm arasındaki basınçlarda hidrojen örneğinin elektriksel iletkenliğini ölçmeyi başardılar ve bunun 2000 K'deki sezyum metalininki ile karşılaştırılabileceğini buldular (hidrojen örneğinin sıcaklığı, moleküler formda kalmasına rağmen sıkıştırma sonucunda yükselmiştir). Basınç hızla düştüğünde hidrojenin metalik hali kaybolmuştur.

Livermore deneyi metalik hidrojenin, eğer kararlı halde tutulabilirse, oda sıcaklığında süperiletken olarak davranabileceğini ortaya koymuştur. Yukarıda bahsedilen basınçtan daha düşük basınçlarda da hidrojenin metalik hale getirilebileceği gerçeği, gezegen bilimine yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Dünya'nunkinden 20 kat daha güçlü olan Jupiter'in manyetik alanı, bilim adamları için yıllardır hep bir bilmeceydi. Bir gezegenin manyetik alanı, merkezindeki elektriksel iletken sıvının konveksiyon hareketinin sonucudur.

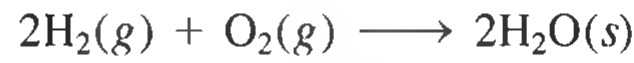


Jupiter'in iç yapısı.

Örneğin, Dünya'nın manyetik alanı, merkezindeki sıvı demirin ısı güdümlü hareketinden kaynaklanmaktadır. Metal olmayan, moleküler hidrojen den meydana gelen Jüpiter'in dış tabakasından merkeze doğru, metalik sıvı hidrojene sürekli olarak aktarım olur. Moleküler hidrojeni metalik hidrojene dönüştürmek için gerekli basınç daha önce düşündüğü kadar yüksek olmadığından, günümüzde bu metalik tabakanın yüzeye çok daha yakın olduğuna inanılmaktadır. Jüpiter'in olağandışı güçlü manyetik alanı bu şekilde açıklanabilmektedir.

## Hidrojen Ekonomisi

Dünya fosil yakıt rezervleri korkunç bir hızla tükenmektedir. Yüz yüze kalınan bu güç durum nedeniyle, bilim adamları son yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen gazı elde etmenin metodlarını geliştirmeye yönelik büyük gayretler göstermektedirler. Hidrojen gazı, daha güçlü otomobillerde benzinin yerini alabilir (elbette, önemli motor yeniliklerinden sonra) ya da elektrik üretmek için yakıt hücrelerinde oksijen gazı ile kullanılabilir (bak. s.837). Bu şekilde hidrojen gazının kullanılmasındaki büyük avantaj, hava kirliliği yaratmamasıdır; hidrojen ile çalışan bir motor ya da bir yakıt hücresinde, havada hidrojen gazının yanmasındaki nihai ürün su olacaktır:



Şüphesiz, hidrojen ekonomisinin başarısı, hidrojen gazının nasıl ucuza üretileceğine ve kolaylıkla nasıl depolanacağına bağlıdır.

Suyun elektrolizi, büyük ölçekli uygulamalarda çok fazla enerji tüketmesine rağmen, eğer bilim adamları su moleküllerini "ayırarak" daha pratik bir metod geliştirebilse, deniz suyundan büyük miktarlarda hidrojen elde edebiliriz. Şu sıralarda gelişme

Okyanus suyunun toplam hacmi yaklaşık  $1 \times 10^{21}$  Litredir. Bu nedenle, okyanus tükenmez bir hidrojen kaynağıdır.

aşamasındaki bir yaklaşım güneş enerjisi kullanımıdır. Bu tasarıda, bir katalizör (rutenyum gibi bir veya birden fazla geçiş metali içeren kompleks bir molekül) güneş ışımından bir foton soğurarak uyarılır. Uyarılmış haldeki enerjili katalizör, suyu moleküler hidrojene indirgeme kapasitesine sahiptir.

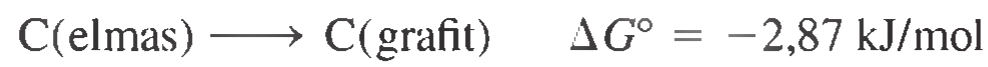
Daha önce tartıştığımız bazı interstisyel hidrürler, hidrojeni depolamak için uygun bileşiklerdir. Bu hidrürleri oluşturan tepkimeler genellikle tersinirdir. dolayısıyla metal üzerindeki hidrojen gazı basıncını düşürerek kolaylıkla hidrojen gazı elde edilebilir. İnterstisyel hidrürleri kullanmanın şu avantajları vardır: (1) bir çok metal yüksek hidrojen gazı taşıma kapasitesine sahiptir (bazen mevcut metal atomlarının üç katına kadar hidrojen atomu); ve (2) bu hidrürler katı olduklarından gazlara ve sıvılara göre daha kolay depolanabilir ve taşınabilirler.

Sayfa 964'deki "Kimya İşbaşında" okuma parçasında basınç altında hidrojene ne olduğu anlatılmaktadır.

## 22.3 Karbon

Yerkabuğu bileşiminin kütleye yalnızca % 0.09'ı karbon olmasına rağmen, karbon yaşayan canlılar için son derece gerekli olan bir elementtir. Karbon, serbest halde elmas ve grafit yapısında bulunur (bak. Çizelge 8.7) ve doğal gaz, petrol ve kömürün de bileşenlerinden biridir. (Kömür, koyu-kahverengi- siyahı doğal bir katıdır ve yakıt olarak kullanılır; fosilleşmiş bitkilerden oluşur, değişik organik ve bazı inorganik bileşiklerin yer aldığı amorf karbon içerir). Karbon, atmosferdeki oksijen ile karbon dioksiti oluşturmak üzere birleşir, kireç taşı ve tebeşirde karbonat olarak bulunur.

Elmas ve grafit karbonun allotroplarıdır. Karbonun faz diyagramı Şekil 22.4'de gösterilmektedir. 1 atm ve 25°C'de karbonun kararlı hali grafit olmasına rağmen, elmas sahiplerinin telaşlanmasına gerek yoktur. Çünkü, bu istemli dönüşüm sürecinin hızı son derece yavaştır:



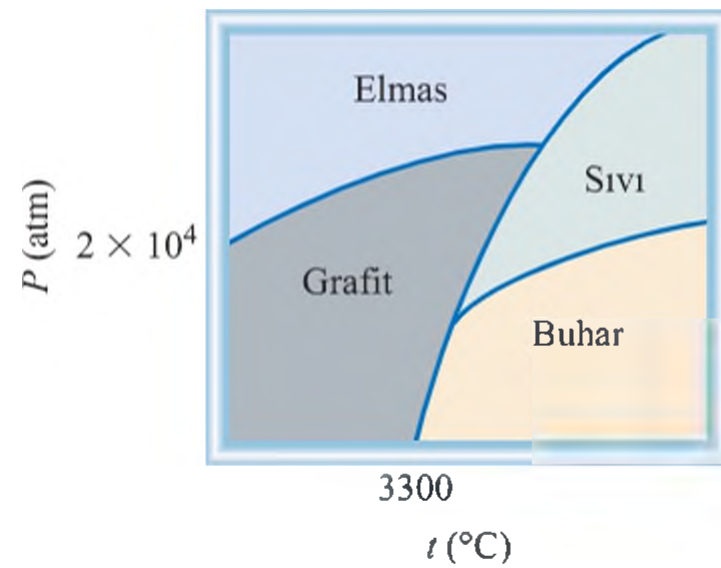
Elmasın grafitte dönüşmesi için milyonlarca yıl gerekmektedir.

Yapay elmas, çok yüksek basınç ve sıcaklık uygulanarak grafitten hazırlanabilir. Şekil 22.5, yapay elması ve onun başlangıç malzemesi grafiti göstermektedir. Yapay elmas, genellikle doğal elmasın gösterdiği optik özelliklerden yoksundur. Bununla beraber, aşındırıcı olarak ve metalleri ve alaşımları içeren sert ve yoğun maddeleri kesmede kullanışlıdır. Grafitin kullanımı s.492'de anlatılmıştır.

Karbon, uzun zincirler oluşturabilecek (50'den fazla C atomu içeren), beş ve altı üyeli kararlı halka yapabilecek eşsiz bir yeteneğe sahiptir. Bu olay *benzer atomların bağlanması*, *katenleşme* olarak adlandırılır. Yeryüzünde bulunan milyonlarca organik

Karbon çevrimi s.914'de tartışılmıştır.

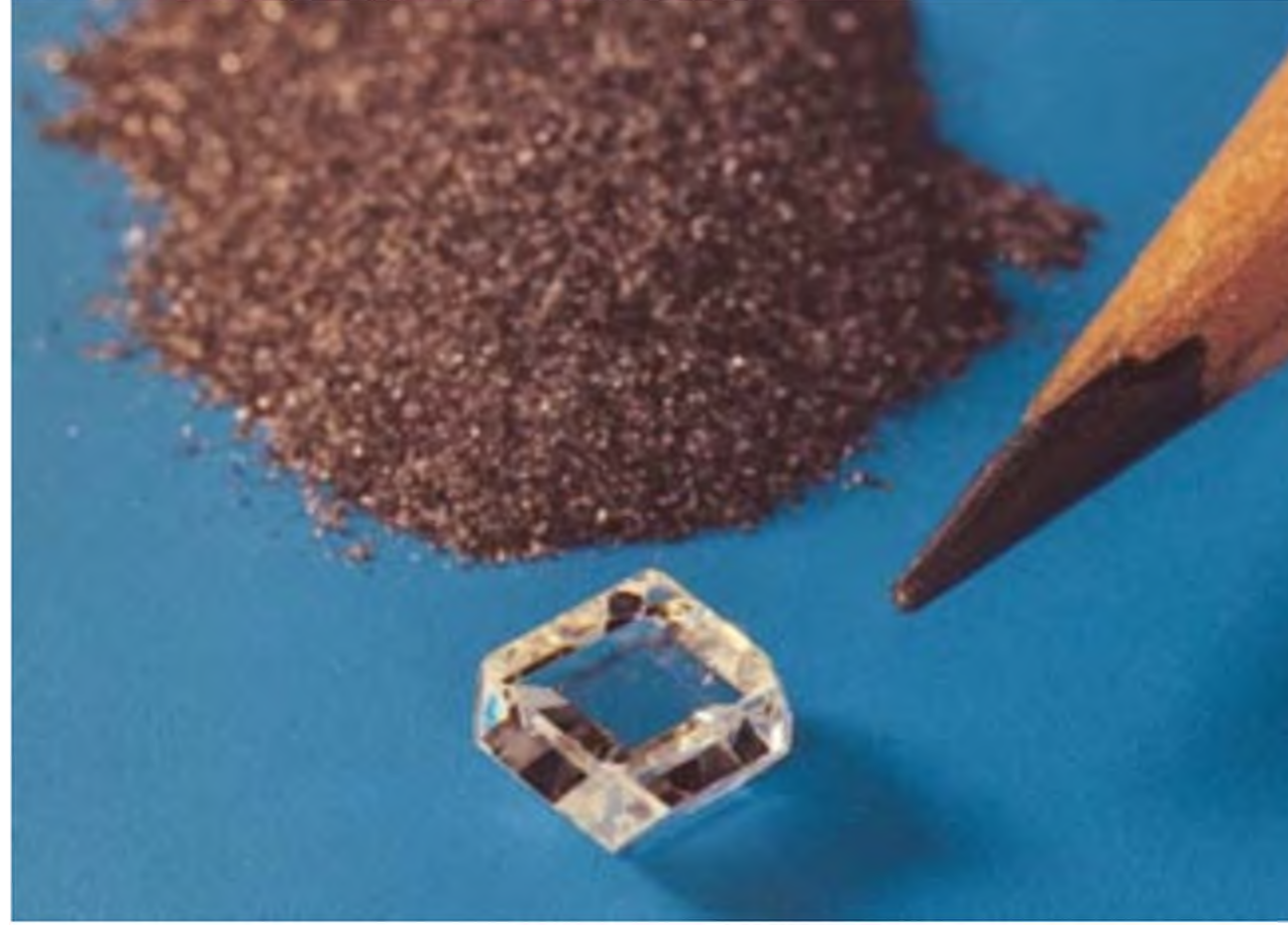
Elmas ve grafitin yapıları Şekil 11.28'de gösterilmiştir.



**Şekil 22.4** Karbonun faz diyagramı. Atmosfer koşullarında karbonun kararlı hali grafitir.



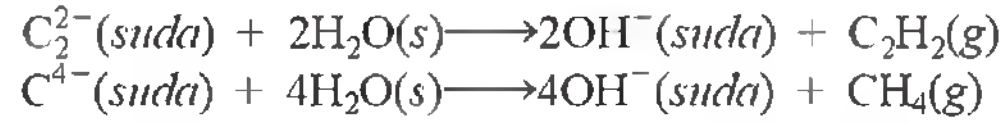
**Şekil 22.5** Yapay elmas ve başlangıç malzemesi olan grafit .



bileşiğin (karbon ve hidrojen veya karbon ile oksijen, azot ve halojen gibi diğer elementlerden oluşmuş) varlığı, karbonun bu çok yönlülüğü nedeniyledir. Organik bileşiklerin kimyası Bölüm 24’de ele alınmıştır.

### Karbürler ve Siyanürler

Karbon, metallerle **karbürler** olarak adlandırılan iyonik bileşikleri oluşturmak üzere birleşir.  $\text{CaC}_2$  ve  $\text{Be}_2\text{C}$  gibi bu bileşiklerde karbon,  $\text{C}_2^{2-}$  veya  $\text{C}^{4-}$  iyonları şeklinde bulunur. Bu iyonlar kuvvetli Brønsted bazları olup su ile aşağıdaki gibi tepkimeye girerler:



Karbon, silisyum ile de kovalent bir bileşik oluşturur. Silisyum karbür,  $\text{SiC}$ , *karborundum* olarak adlandırılır ve aşağıdaki verildiği gibi elde edilir:



Karborundum, silisyumun karbon ile  $1500^\circ\text{C}$ ’de ısıtılmasıyla da elde edilir. Karborundum hemen hemen elmas kadar serttir ve elmas yapısına sahiptir; herbu karbon atomu dört silisyum atomuna tetrahedral olarak bağlıdır (ve silisyumda aynı şekilde). Genel olarak metal ve camları kesmede, aşındırmada ve parlatmada kullanılır.

Karbon bileşiklerinin diğer önemli sınıfı olan *siyanürler*  $\text{:C}\equiv\text{N:}^-$  anyon grubunu içerirler. Siyanür iyonları, metabolik işlemlerde anahtar bir enzim olan sitokrom oksidaz yapısındaki Fe (III) iyonu ile tersinmez bir şekilde bağlandığından oldukça zehirlidir. Hidrojen siyanür, acıbadem kokusunda, uçuculuğu (k.n.  $26^\circ\text{C}$ ) nedeniyle çok daha tehlikelidir. Hacimce % 1 HCN içeren havanın çok az miktarı bir kaç dakika içerisinde ölüme neden olabilir. Hidrojen siyanür, sodyum siyanür veya potasyum siyanürün asit ile muamelesinden elde edilebilir:



HCN (çözeltide, hidrosiyanik asit olarak adlandırılır) çok zayıf bir asittir ( $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$ ). Dolayısıyla bu tepkimeden elde edilen HCN’nin çoğu iyonlaşmamış haldedir ve çözeltiden hidrojen siyanür gazı olarak ayrılır. Bu nedenle uygun havalandırmanın olmadığı laboratuvar ortamlarında asitlerle metal siyanürler asla karıştırılmamalıdır.

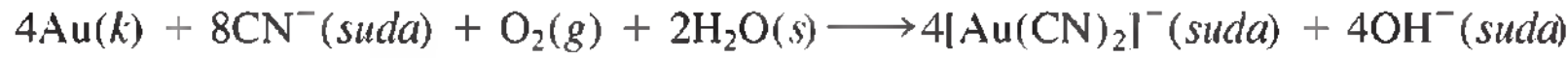
HCN, infaz gaz odalarında kullanılan gazdır.



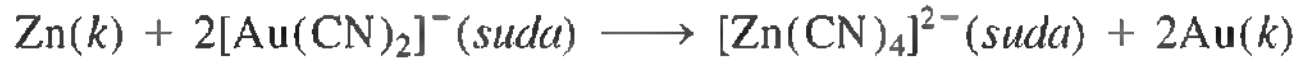


**Şekil 22.6** Metal cevherinden altının çıkartıldığı bir siyanür havuzu.

Siyanür iyonları altın ve gümüşü özütlemek için kullanılır. Bu metaller doğada genellikle bileşik oluşturmada bulunmalarına rağmen diğer metal cevherlerinde düşük derişimlerde bulunabilir ve özütlenmesi çok zordur. Özgün bir prosesinde öğütülmüş cevher, sulu siyanür çözeltisi ile hava varlığında muamele edilir ve altın, çözünür bir kompleks iyon  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , dönüştürülür:



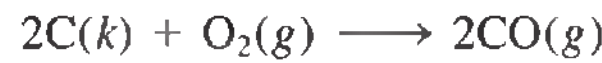
Kompleks iyon  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{Na}^+$  gibi bazı katyonlarla birlikte, süzülerek diğer çözünmemiş maddelerden ayrılır ve çinko gibi elektropozitif metaller ile etkileştirilerek altın geri kazanılır:



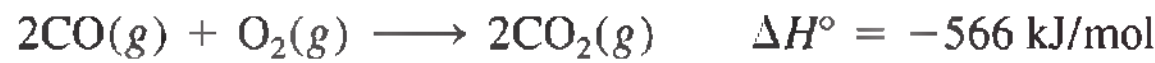
Şekil 22.6'de altını özütlemek için kullanılan siyanür göletlerinin havadan görüntüsü yer almaktadır.

### Karbon Oksitleri

Karbonun bir çok oksitinden en önemlileri karbon monoksit (CO) ve karbon dioksittir ( $\text{CO}_2$ ). Karbon monoksit, karbonun veya karbon bileşiğinin tam yanmaması sonucu oluşan renksiz, kokusuz bir gazdır:



Karbon monoksit metalurji işlemlerinde nikelin özütlenmesinde (bak.s. 939), organik sentezlerde ve hidrojen ile hidrokarbon yakıtlarının üretiminde kullanılır. Endüstriyel olarak ısıtılmış kok kömürünün üzerinden su buharı geçirilerek elde edilir. Karbon monoksit oksijen ile karbon dioksit oluşturmak üzere hızla yanar:



Karbon monoksit bir asit oksit değildir (bu bakımdan karbon dioksitten farklıdır) ve suda çok az çözünür.

Karbon dioksit renksiz ve kokusuz bir gazdır. Karbon monoksite benzemez,  $\text{CO}_2$  zehirli değildir. Asidik bir oksittir (bak.s. 705). Karbon dioksit meşrubatlarda, yangın söndürücülerde, kabartma tozu ( $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ ) ve soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) üretiminde kullanılır. *Kuru buz* diye adlandırılan katı karbondioksit soğutucu olarak kullanılır (bak. Şekil 11.42).

CO'nin kapalı alan hava kirliliğindeki rolü s.926'de verilmiştir.

Karbon dioksit birincil sera gazıdır. (bak. s. 914).



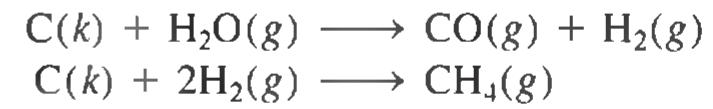
## Kömürden Sentetik Gaz

**T**eknolojik toplumumuzun varlığı, enerjiyi sağlayan kaynakların bolluğuna bağlıdır. Amerika Birleşik Devletleri, dünya nüfusunun yüzde 5'ine sahip olmasına rağmen, dünya enerjisinin yaklaşık yüzde 20'sini tüketmektedir! Şu anda kullanılan iki temel enerji kaynağı, nükleer fisyon ve fosil yakıtlardır (sırasıyla Bölüm 19 ve 24'de tartışılmıştır). Kömür, petrol ve doğal gaz (çoğunlukla metan) on milyon yıldan daha uzun sürede ya da yüz milyon yıl boyunca bitki ve hayvanların bozunması sonucu oluştuklarından, fosil yakıtları olarak bilinirler. Petrol ve doğal gaz daha temiz yanar ve kömürden daha etkilidir. Bu nedenle bir çok amaç için tercih edilirler. Ancak, petrol ve doğal gaz kaynakları endişe verici bir hızla tükenmektedir. Kömürü çok yönlü enerji kaynağı yapmak için araştırmalar devam etmektedir.

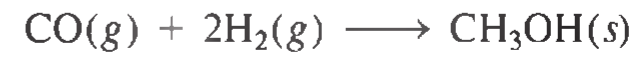
Kömür aynı zamanda oksijen, hidrojen ve çok az miktarlarda azot ve kükürt içeren yüksek mol kütleli karbon bileşiklerinden oluşur. Kömür, dünyanın fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık yüzde 90'ını oluşturmaktadır. Yüzyıllar boyunca kömür, ev ve sanayide yakıt olarak kullanılmıştır. Ancak, yer altı kömür madenciliği, pahalı ve tehlikelidir. Kazı madenciliği de (yani, toprak ve kaya çıkarıldıktan sonra bir açık ocak madenciliği) çevreye son derece zararlıdır. Başka bir problem ise kömürün yanmasında kükürt-içeren bileşiklerden kükürt dioksitin ( $\text{SO}_2$ )

oluşmasıdır. Bu işlem “asit yağmuru” oluşumuna yol açar ve bu konu s. 918’de tartışılmıştır.

En umut verici yöntemlerden biri, kömürden *sentez gazı* olarak isimlendirilen daha verimli ve daha temiz bir yakıt olan “sentetik gaz”ın elde edilmesidir. Bu süreçte *kömürün gazlaştırılması* denir. Çok sıcak buhar ve hava varlığında, kömür aşağıda basitleştirilmiş şemaya göre parçalanarak tepkimeye girer:



Sentez gazının temel bileşeni metandır. Buna ek olarak, birinci tepkime hidrojen ve karbon monoksit gazını ve diğer yan ürünleri verir. Uygun koşullar altında CO ve  $\text{H}_2$ , metanol oluşturmak üzere birleşir:



Metanolün bir çok kullanım alanı vardır. Örneğin, plastikler için çözücü ve başlangıç maddesi olarak kullanılır. Sentez gazını saklamak ve taşımak kömürden daha kolaydır. Dahası, kükürt gazlaştırma sürecinde uzaklaştırıldığından hava kirliliği oluşturmaz.



Yeraltı kömür madenciliği.

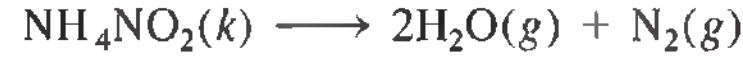


## 22.4 Azot ve Fosfor

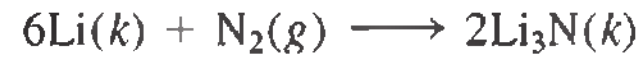
### Azot

Havanın hacimce yaklaşık %78'i azottur. Azotun en önemli mineral kaynağı güherçile ( $\text{KNO}_3$ ) ve Şili güherçilesi ( $\text{NaNO}_3$ ) dir. Azot yaşamın temel elementlerinden biridir ve protein ve nükleik asitlerin yapısında yer alır.

Moleküler azot, havanın ayrışsal damıtılmasıyla elde edilir (azotun ve oksijenin kaynama noktaları sırasıyla  $-196^\circ\text{C}$  ve  $-183^\circ\text{C}$ 'dir). Çok saf azot laboratuvarlarda amonyum nitritin ısıl bozunmasıyla elde edilebilir:



$\text{N}_2$  molekülü üçlü bağ içerir ve çok karardır. Azot, oksijen ve hidrojenle yükseltgenme basamağı  $-3$ 'den  $+5$  kadar değişen çok sayıda bileşik oluşturur (Çizelge 22.2). Azot bileşiklerinin çoğu kovalenttir, ancak belli metallerle ısıtıldığında azot,  $\text{N}^{3-}$  iyonu içeren iyonik nitritler oluşturur:



Azot çevrimi s.903'de tartışılmıştır.

Moleküler azot, sıvı havanın ayrışsal damıtılması sırasında, moleküler oksijenden önce kaynayıp gidecektir.

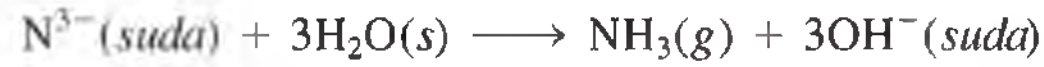
**Çizelge 22.2** Yaygın Azot Bileşikleri

Yükseltgenme Basamağı	Bileşik	Formül	Yapı
-3	Amonyak	$\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
-2	Hidrazin	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
-1	Hidroksilamin	$\text{NH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
0	Azot* (diazot)	$\text{N}_2$	$:\text{N}\equiv\text{N}:$
+1	Nitröz oksit (diazot monoksit)	$\text{N}_2\text{O}$	$:\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}:$
+2	Nitrik oksit (azot monoksit)	$\text{NO}$	$:\text{N}=\ddot{\text{O}}:$
+3	Nitröz asit	$\text{HNO}_2$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
+4	Azot dioksit	$\text{NO}_2$	$:\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:$
+5	Nitrik asit	$\text{HNO}_3$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{N}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\   \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array}$

\*Bu element referans olarak verildi.



Nitrür iyonu kuvvetli bir Brønsted bazıdır ve suyla amonyak ve hidroksit iyonu oluşturmak üzere tepkimeye girer:



### Amonyak

Amonyak, en çok bilinen bir azot bileşiğidir. Endüstriyel olarak, azot ve hidrojenin Haber prosesi ile elde edilir (bak. Kesim 13.6 ve s. 603). Laboratuvarlarda amonyum klorür ile sodyum hidroksit muamele edilerek elde edilebilir:

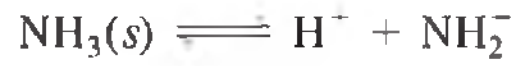


Amonyak tahriş edici kokulu renksiz bir gazdır (k.n.  $-33,4^\circ\text{C}$ ). Amerika’da bu yılda üretilen (2010 yılında 18 milyon ton) amonyağın dörtte üçü gübrelerde kullanılır.

Sıvı amonyak, su gibi kendi kendine iyonlaşır:



veya basitçe

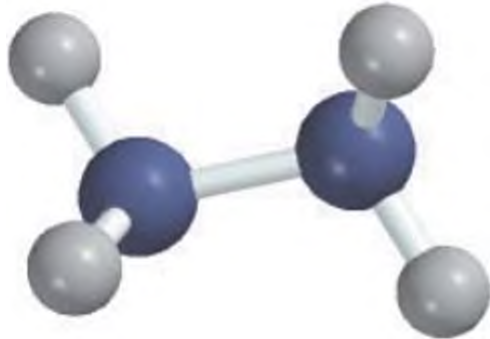


Amit iyonu, güçlü bir Brønsted bazıdır ve suda bulunmaz.

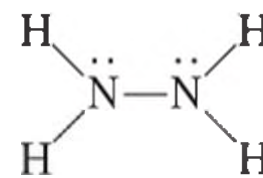
ve burada  $\text{NH}_2^-$  *amit iyonu* olarak adlandırılır.  $\text{H}^+$  ve  $\text{NH}_2^-$  iyonlarının her ikisinin de amonyak molekülleri ile sarıldığına dikkat ediniz. (İyon-dipol etkileşimine bir örnektir.)  $-50^\circ\text{C}$ ’de iyon çarpımı,  $[\text{H}^+][\text{NH}_2^-]$  yaklaşık  $1 \times 10^{-33}$ ’dür ve suyun  $25^\circ\text{C}$ ’deki  $1 \times 10^{-14}$  değerinden önemli derecede küçüktür. Özellikle daha bazik ortam gerektiğinde ya da eğer çözünen, su ile tepkimeye girerse yine de sıvı amonyak birçok elektrolit için uygun bir çözücüdür. Sıvı amonyağın alkali metalleri çözme yeteneği Kesim 21.5’de tartışılmıştır.

### Hidrazin

Azotun diğer önemli bir hidrojeni hidrazindir:

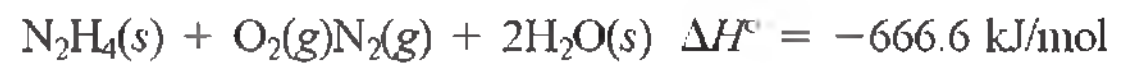


$\text{N}_2\text{H}_4$



Her bir N atomu  $sp^3$ -melezleşmiştir. Hidrazin amonyak gibi kokan renksiz bir sıvıdır.  $2^\circ\text{C}$ ’de erir ve  $114^\circ\text{C}$ ’de kaynar.

Hidrazin bir bazdır ve  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  ile  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  iyonları oluşturmak üzere protonlanabilir. İndirgen olarak,  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunu  $\text{Fe}^{2+}$ ’ye,  $\text{MnO}_4^-$  iyonunu  $\text{Mn}^{2+}$ ’ye ve  $\text{I}_2$ ’u  $\text{I}^-$  iyonuna indirgeyebilir. Oksijenle ile tepkimesi çok ekzotermiktir:



Hidrazin ve türevi metilhidrazin,  $\text{N}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$ , yükseltgen diazot tetraoksit ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) ile birlikte roket yakıtı olarak kullanılır. Hidrazin polimer sentezinde ve böcek ilaçları üretiminde de rol alır.

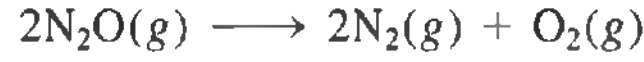
### Azot Oksitleri ve Oksiasitleri

Bir çok azot oksit vardır, fakat üçü özellikle çok önemlidir: nitroz oksit, nitrik oksit ve azot dioksit.

Nitröz oksit,  $N_2O$ , hoş kokulu ve şeker tadında renksiz bir gazdır. Amonyum nitratın yaklaşık  $270^\circ C$ 'de ısıtılmasıyla elde edilir:

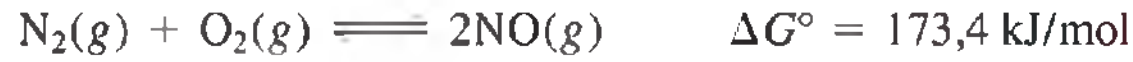


Nitröz oksit, yanma tepkimelerini desteklemesi bakımından moleküler hidrojene benzer. Isıtıldığında moleküler azot ve moleküler oksijene parçalanır:



Başlıca dişçilikte ve diğer küçük tedavilerde bir anestezi olarak kullanılır. Nitröz oksit "güldürtücü gaz" olarak bilinir, çünkü bir kişi bu gazı içine çekerse, bir şekilde gevşeme meydana gelir. Bu alışılmadık psikolojik sonuç için henüz tatmin edici bir açıklama yoktur. Nitröz oksit krem şanti karışımı içinde iyi çözündüğünden krem şanti kutularında itici gaz olarak da kullanılır.

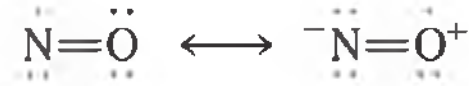
Nitrik oksit,  $NO$ , renksiz bir gazdır.  $N_2$  ve  $O_2$ 'nin atmosferdeki tepkimesi, bir azot sabitleme şeklidir (bak. s. 903).



Yukarıdaki tepkimenin denge sabiti oda sıcaklığında çok küçüktür:  $K_p$  değeri  $25^\circ C$ 'de yalnızca  $4.0 \times 10^{-31}$  dir, yani bu sıcaklıkta çok az  $NO$  oluşacaktır. Ancak sıcaklık artışıyla, örneğin çalışan bir otomobil motorunda denge sabiti hızla artar. Şimşek çakmasıyla atmosferde oldukça çok miktarda  $NO$  oluşur. Bu gaz laboratuvarında seyreltik nitrik asitin bakır ile indirgenmesiyle de oluşturulabilir:



Bir eşleşmemiş elektron içeren nitrik oksit molekülü, paramanyetiktir. Bu yapı aşağıdaki rezonans formülleriyle gösterilebilir:



Bölüm 9'da belirttiğimiz gibi bu molekül oktet kuralına uymaz. Nitrik oksitin özellikleri s. 399'da tartışılmıştır.

Nitröz oksit ve nitrik okside benzemeyen azot dioksit, çok zehirli yeşil-kahverengi boğucu bir gazdır. Azot dioksit laboratuvarında derişik nitrik asitin bakır ile tepkimesinden elde edilir (Çizelge 22.7):



Azot dioksit paramanyetiktir. Dimerleşerek diyamanyetik bir molekül olan diazot tetraoksite dönüşme eğilimi kuvvetlidir:



Bu tepkime hem gaz fazında ve hem de sıvı fazda meydana gelir.

Azot dioksit bir asit oksittir; soğuk suyla hem nitröz asit,  $HNO_2$  hem de nitrik asit oluşturmak üzere hızla tepkimeye girer:



Bu tepkime, azotun yükseltgenme basamağının  $NO_2$ 'deki +4'den hem  $HNO_2$ 'deki +3'e ve hemde  $HNO_3$ 'deki +5'e değiştiği bir yarılma tepkimesidir (bak. s. 142). Bu tepkime  $CO_2$  ve  $H_2O$  ile yalnızca tek bir asidin oluştuğu (karbonik asit) tepkimeden oldukça farklıdır.



**Şekil 22.7** Bakırın derişik nitrik asit ile tepkimesinden  $NO_2$  gazının oluşumu.

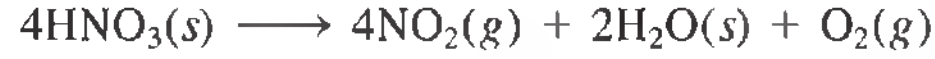
Le Châtelier ilkesine göre, ısıtma ile ileri yöndeki endotermik tepkime yeğlenir.

Dumanlı sis oluşumunda  $NO_2$ 'nin rolü s.922'de verilmiştir

$N_2O$  ve  $NO$  su ile tepkimeye girmez.



Nitrik asit, en önemli inorganik asitlerden biridir. Nitrik asit sıvıdır (k.n. 82,6°C), ancak aşağıda verildiği gibi kendiliğinden belli bir oranda ayrıştığından, saf sıvı halde bulunmaz:



Derişik nitrik asit çözeltisi bekletilirse,  $\text{NO}_2$  oluşumundan dolayı hafifçe sarıya döner.

Nitrik asitin endüstriyel olarak üretiminde kullanılan en önemli yöntem, Kesim 13.6'da tartışılan Ostwald yöntemidir. Laboratuvarında kullanılan derişik nitrik asit kütlece %68'lik  $\text{HNO}_3$  olup yoğunluğu 1,42 g/cm<sup>3</sup> ve molar derişimi 15,7 M'dır.

Nitrik asit, kuvvetli bir yükseltgendir.  $\text{HNO}_3$ 'de azotun yükseltgenme basamağı +5'dir. Nitrik asitin en bilinen indirgenme ürünleri  $\text{NO}_2$  (azotun yükseltgenme basamağı +4),  $\text{NO}$  (azotun yükseltgenme basamağı +2), ve  $\text{NH}_4^+$  (azotun yükseltgenme basamağı -3) dir. Nitrik asit etkinlik serisinde (Şekil 4.16) hidrojenin hem altında hemde üstünde yer alan metalleri yükseltgeyebilir. Örneğin daha önce tartışıldığı gibi bakır, derişik nitrik asitle yükseltgenir.

Çinko metali gibi kuvvetli bir indirgen varlığında nitrik asit amonyum iyonları vererek indirgenebilir:

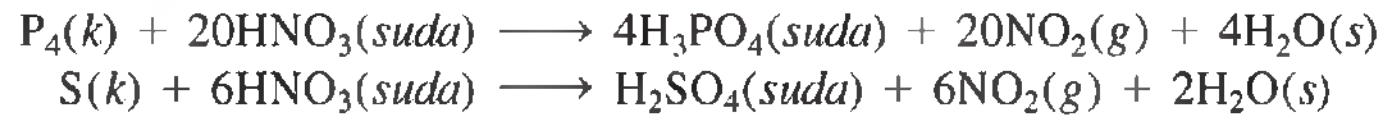


Derişik nitrik asit altını yükseltgeyemez. Ancak bu asit, hacimce 1:3 oranında derişik hidroklorik asite eklenirse (bir hacim  $\text{HNO}_3$  üç hacim  $\text{HCl}$ 'e) elde edilen çözeltiye *kral sıvı* denir ve aşağıda verildiği gibi altını yükseltgeyebilir:



Au'nun yükseltgenmesi, Cl iyonunun kompleks yapabilmesiyle desteklenir ( $\text{AuCl}_4^-$  iyonu oluşturmak için).

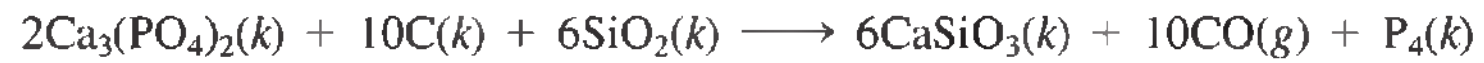
Derişik nitrik asit, birçok ametalı de bu ametallerin oksiasitlerine yükseltger:



Nitrik asit; gübre, boya, ilaç ve patlayıcıların üretiminde kullanılır. Sayfa 976'daki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, azot içeren gübrenin çok kuvvetli bir patlayıcı olabileceği anlatılmıştır.

## Fosfor

Azot gibi fosfor da Grup 5A ailesinin bir üyesidir. Bazı durumlarda fosforun kimyası azotun kimyasına benzer. Fosfor, doğada çoğunlukla *fosfat kayaları* şeklinde bulunur. Bu kayalar çoğunlukla kalsiyum fosfat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ve floroapatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  halindedir (Şekil 22.8). Elementel fosfor, kok ve silisyum kumu ile kalsiyum fosfatın ısıtılmasından elde edilir:



Fosforun birçok allotropu vardır, ancak sadece beyaz ve kırmızı fosfor (bak. Şekil 8.18) önemlidir. Beyaz fosfor, belirgin dörtyüzlü  $\text{P}_4$  moleküllerinden oluşur (Şekil 22.9). Katı beyaz fosfor (e.n. 44,2°C) suda çözünmezken, kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) gibi organik çözücülerde ve karbon disülfürde ( $\text{CS}_2$ ) tamamen çözünür. Beyaz fosfor oldukça zehirli bir maddedir. Hava ile temas ettiğinde kendiliğinden alevlenerek patlar. Bu yüzden yangın ve el bombalarında kullanılır:





Şekil 22.8 Fosfat madenciliği.

Beyaz fosforun bu yüksek etkinliği, yapısal gerginliğine dayandırılır: P—P bağları, dörtüzlü  $P_4$  molekülünde sıkışmıştır. Beyaz fosfor bir zamanlar kibritlerde kullanılırdı. Ancak zehirli olduğundan dolayı yerini tetrafosfor trisülfür ( $P_4S_3$ ) almıştır.

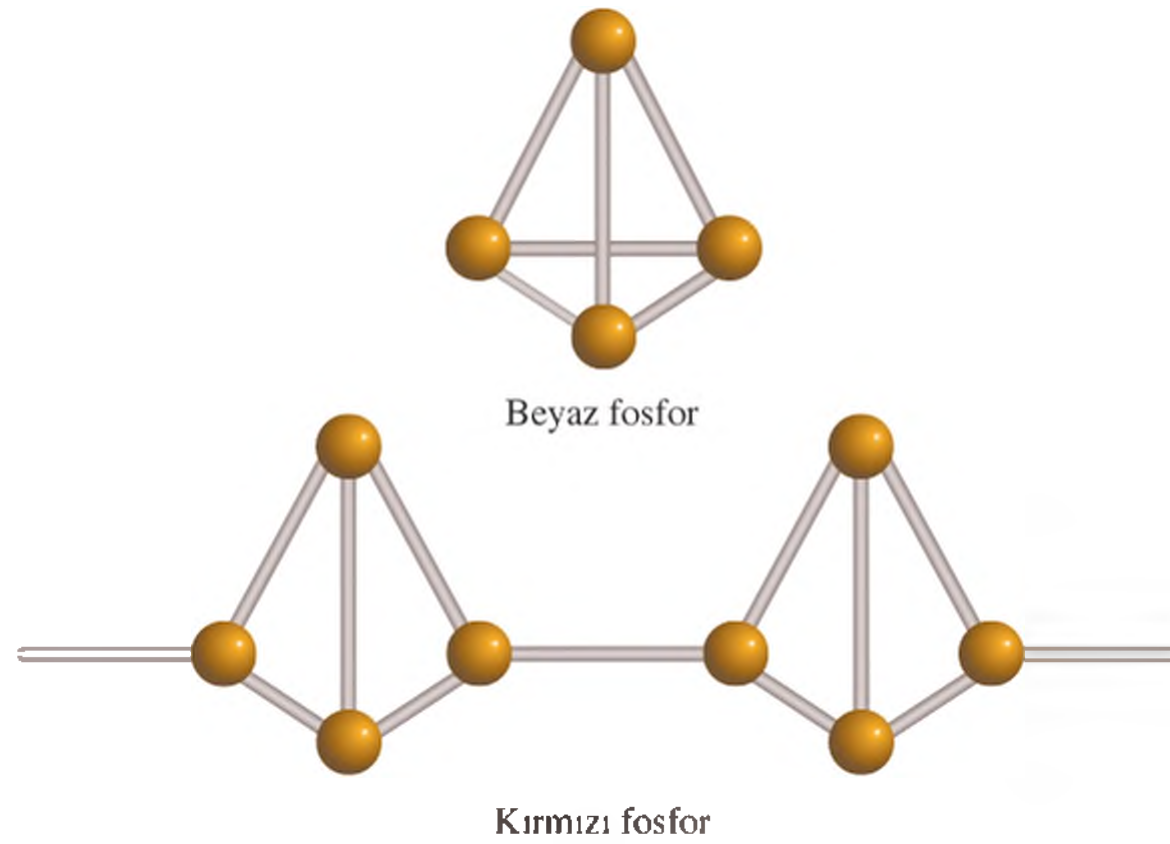
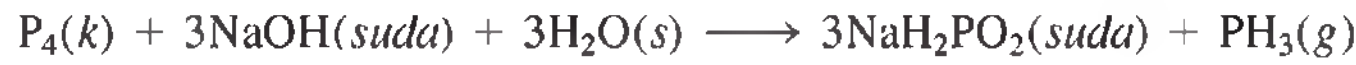
Havasız bir ortamda, yaklaşık  $300^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldığında, beyaz fosfor yavaşça kırmızı fosfora dönüşür:



Kırmızı fosfor polimer yapısındadır (bak. Şekil 22.9) ve beyaz fosfordan daha kararlı ve daha az ucucudur.

### Fosfor Hidrürleri

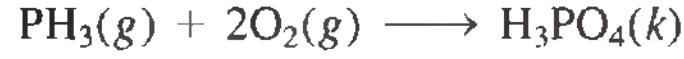
En önemli fosfor hidrürü olan fosfin ( $PH_3$ ) renksizdir. Beyaz fosfor derişik sodyum hidroksit ile ısıtıldığında çok zehirli fosfin gazı oluşur:



Şekil 22.9 Beyaz ve kırmızı fosfor yapıları. Kırmızı fosfor, görüldüğü gibi zincir yapısındadır.



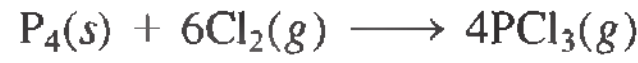
Fosfin, suda kısmen ve karbon disülfür ve organik çözücülerde daha çok çözünür. Sulu çözeltisi nötraldir, amonyak çözeltisine benzemez. Sıvı amonyakta fosfin,  $\text{NH}_4^+\text{PH}_2^-$  vermek üzere çözünür. Fosfin, güçlü bir indirgendir, birçok metal tuzlarını metallerine indirger. Fosfin gazı havada yanar:



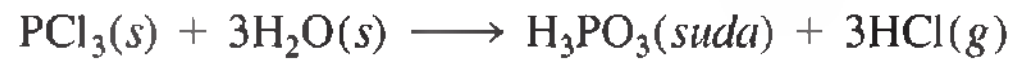
### Fosfor Halojenürleri

Fosfor, halojenler ile ikili bileşikler oluşturur. Örneğin X halojen atomu olmak üzere, trihalojenürler yani  $\text{PX}_3$  ve pentahalogenürler yani  $\text{PX}_5$  oluştururlar. Bunun tersine azot ise sadece trihalojenürleri ( $\text{NX}_3$ ) oluşturur. Azota benzemeyen fosfor, değerlik kabuğu genişlemesinde kullanılan, 3d altkabuğuna sahiptir.  $\text{PCl}_5$ 'deki bağlanmayı, fosforun 3s, 3p, ve 3d orbitalleriyle  $sp^3d$  melezleşmesi verdiğini kabul ederek açıklayabiliriz (bak. Örnek 10.4). Ayrıca, beş  $sp^3d$  melez orbitali  $\text{PCl}_5$  molekülünün üçgen bipiramit geometrisinden sorumludur (bak. Çizelge 10.4).

Fosfor triklorür, klor gazı ile beyaz fosforun ısıtılması sonucunda elde edilir:



Renksiz bir sıvı olan  $\text{PCl}_3$  (k.n.  $76^\circ\text{C}$ ) aşağıdaki eşitliğe göre hidroliz olur:



Aşırı klor gazı varlığında  $\text{PCl}_3$ , açık sarı renkte bir katı olan fosfor pentaklorüre dönüşür:



X-ışınları çalışmaları, katı fosfor pentaklorürün  $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$ , olarak bulunduğunu göstermektedir.  $\text{PCl}_4^+$  iyonu dört yüzölçümlü geometriye,  $\text{PCl}_6^-$  iyonu ise sekiz yüzölçümlü geometriye sahiptir. Üçgen bipiramit geometriye sahip olan  $\text{PCl}_5$  gaz fazında  $\text{PCl}_3$  ve  $\text{Cl}_2$  ile dengededir:

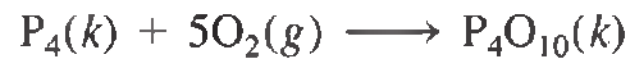
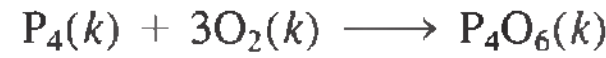


Fosfor pentaklorür su ile aşağıdaki gibi tepkimeye girer:

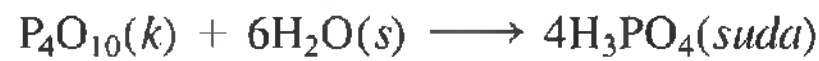


### Fosfor Oksitleri ve Oksiasitleri

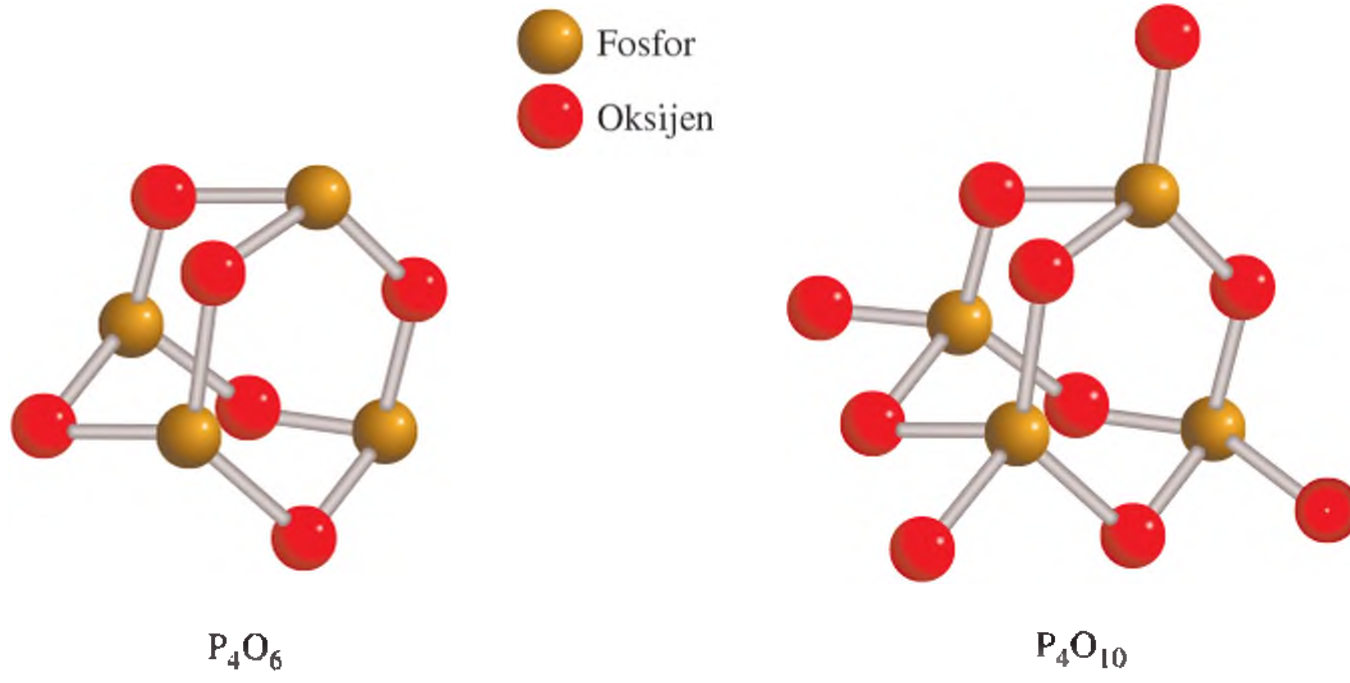
Fosforun iki önemli oksiti tetrafosfor hekzaoksit,  $\text{P}_4\text{O}_6$  ve tetrafosfor dekaoksittir,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (Çizelge 22.10). Bu oksitler aşağıdaki gibi, beyaz fosforun sınırlı miktarda oksijenle yanmasıyla veya aşırı miktarda oksijenle yanmasıyla elde edilir:



Her iki oksitte asidiktir. Yani suda asitlerine dönüşürler.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bileşiği, topaklı bir tozdur (e.n.  $420^\circ\text{C}$ ) ve suya karşı aşırı ilgi gösterir:



Bu yüzden, sık sık gazları kurutmak ve çözücülerden suyu uzaklaştırılmak için kullanılır.



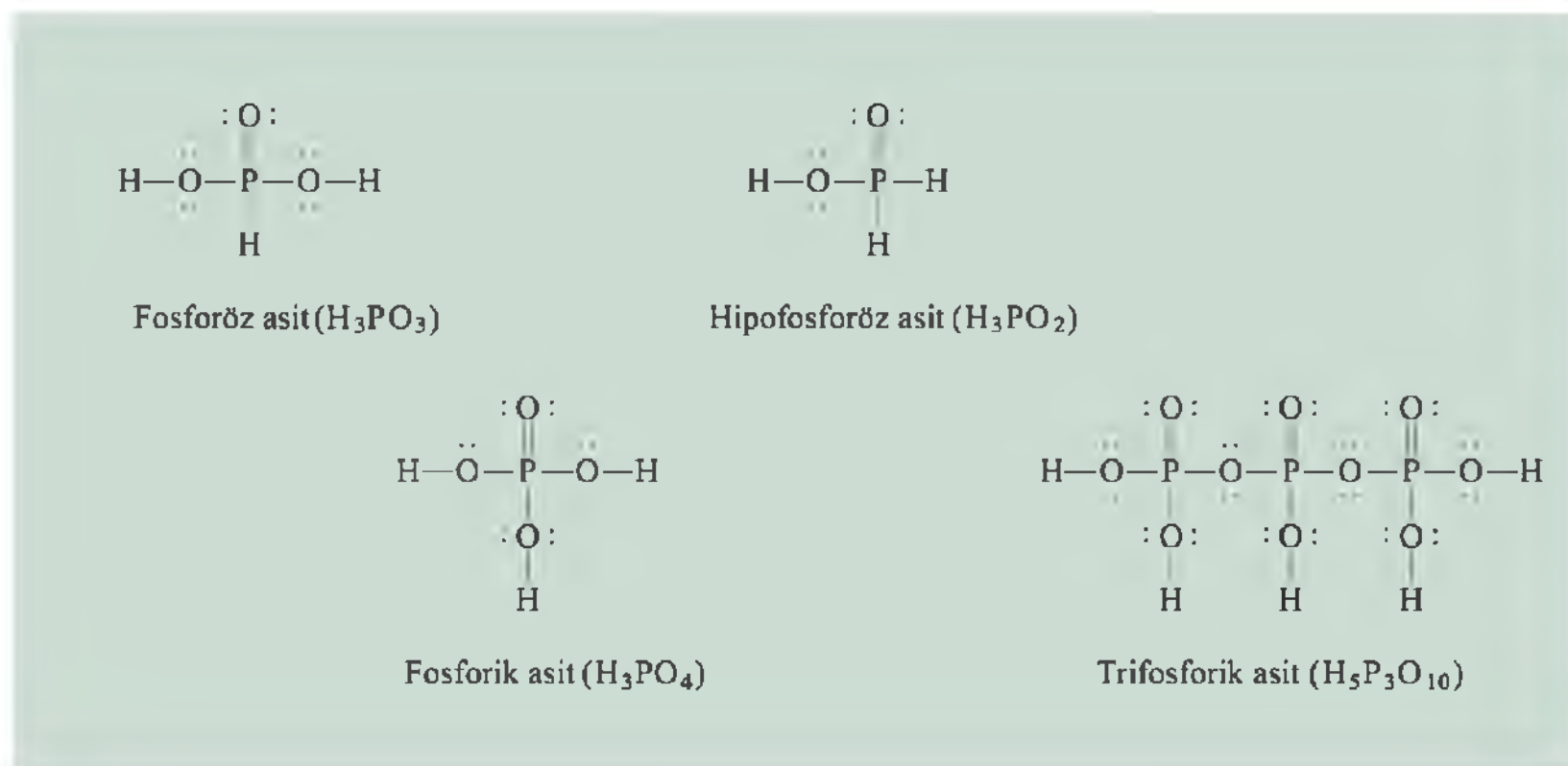
**Şekil 22.10**  $P_4O_6$  ve  $P_4O_{10}$  yapıları.  $P_4O_{10}$ 'de P atomlarının dörtyüzlü düzenlenmesine dikkat ediniz

Fosfor içeren birçok oksiasit vardır. Fosforöz asit  $H_3PO_3$ , fosforik asit  $H_3PO_4$ , hipofosforöz asit  $H_3PO_2$  ve trifosforik asit  $H_5P_3O_{10}$ . (Şekil 22.11) bunlardan bir kaçındır. Ayrıca, fosforik asit, ortofosforik asit olarak da isimlendirilir ve üç protonlu zayıf bir asittir (bak. s. 694). Endüstriyel olarak, kalsiyum fosfatın sülfürik asit ile tepkimesinden elde edilir:



Fosforik asit saf halde rensiz bir katıdır (e.n.  $42,2^\circ C$ ). Laboratuvarı, %82'lik  $H_3PO_4$  çözeltisini (küttelece) kullanırız. Fosforik asit ve fosfatlar; deterjanlar, gübreler, alev geciktiriciler ve diş macunlarında ve karbonatlı içeceklerde tampon olarak birçok sanayi uygulamalarında kullanılır.

Azot gibi, fosfor da yaşantımızın vazgeçilmez bir elementidir. İnsan vücudunun küttelece sadece yüzde 1'ini oluşturmaktadır. fakat bu yüzde 1 çok önemlidir. İnsan iskeletinin yaklaşık yüzde 23'ü mineral maddedir. Bu mineral maddenin fosfor içeriği, kalsiyum fosfat  $Ca_3(PO_4)_2$ , yüzde 20'dir. Dişlerimiz esas olarak  $Ca_3(PO_4)_2$  ve  $Ca_5(PO_4)_3OH$ 'dır. Ayrıca, fosfatlar deoksiribonükleik asit (DNA) ve ribonükleik asit (RNA) genetik yapılarının önemli bileşenlerindendir.



**Şekil 22.11** Bazı çok bilinen, fosfor içeren oksiasitlerin yapıları.



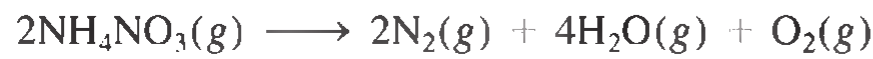
## Ammonyum Nitrat – Patlayıcı Gübre

**A**monyum nitrat dünyanın en önemli gübresidir (bak. s. 105). 2009 yılında Birleşik Devletlerde (8 milyon ton) üretilen endüstriyel kimyasallar arasında on beşinci sırada yer almıştır. Ne yazık ki, aynı zamanda güçlü bir patlayıcıdır. 1947 yılında, Teksas’da gübre yüklü olan bir gemide bir patlama gerçekleşmişti. Gübre, kağıt torbaların içindeydi ve denizciler bir kapakla kapatarak geminin ambarındaki yangını durdurmaya çalıştılar. Ancak, sıkıştırma patlama için gerekli ısıyı oluşturdu. Dolayısıyla, daha sonra patlama oldu ve 600’den fazla kişi kaza sonucu öldü. Amonyum nitrat içeren daha yeni felaketler ise, 1993 yılında New York Şehri’nde Dünya Ticaret Merkezinde ve 1995 yılında Oklahoma Şehri’nde Alfred P. Murrah Federal Bina’sında gerçekleşti.

Güçlü bir yükseltgen olan amonyum nitrat, oda sıcaklığında kararlıdır. 250 °C’de, aşağıdaki gibi bozunmaya başlar:



300°C’de değişik gaz ürünler oluşur ve daha fazla ısı salınır:



Parçalanan bileşiğin gramı başına yaklaşık 1,46 kJ ısı salınmaktadır. Akaryakıt gibi, yanıcı malzeme ile birleştirilirse, salınan enerji nerdeyse üç kat artar. Amonyum nitrat, aynı za-

manda bir patlayıcı oluşturmak üzere kömür, un, şeker, kükürt, reçine ve parafin ile karıştırılabilir. Patlamadaki yoğun ısı, gazların hızla genişlemesine neden olur ve kendi yolundaki nesneleri yok eden şok dalgalar üretir.

Federal yasalar, yol yapımı ve madencilikteki ticari patlatmaların yüzde 95’inde kullanılan amonyum nitrat satışını düzenlemektedir. Ancak, amonyum nitrat ve patlayıcı gücü arttıran diğer maddelerin büyük miktarlardaki geniş kullanımı, bomba yapmak isteyen herkes için olanak sağlamaktadır. Oklahoma Şehri’nde federal binayı tahrip eden bombanın, küçük başka patlayıcı bir aygıt ile birlikte yaklaşık 1800 kg amonyum nitrat ve akaryakıt içerdiği sanılmaktadır.

Peki, teröristler tarafından kullanılan amonyum nitrat kullanımı nasıl önenebilir? En mantıklı yaklaşım, bileşiğin patlayıcı hassasiyetini azaltmak veya nötralize etmektir. Ancak gübrenin değerini azaltmadan bunu yapmak henüz istenilen düzeyde değildir. Daha pasif bir yöntem ise, *taggant* olarak bilinen izleyiciyi gübreye eklemektir. Taggant, amonyum nitrat patlamasının izinin sürülmesinde emniyet kuvvetlerine yardımcı olmaktadır. Şimdi bazı Avrupa ülkelerinde taggant olmadan amonyum nitrat satışı yasaktır. Ancak ABD Kongresi böyle bir yasayı henüz onaylamamıştır.



Bir amonyum nitrat bombasının neden olduğu ölümcül patlamadan sonra Alfred P. Murrah binası.



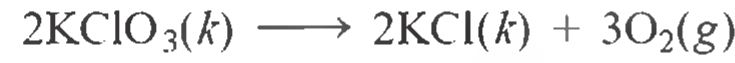
Patlayıcı olarak etiketlenmiş bir amonyum nitrat gübre paketi.



## 22.5 Oksijen ve Kükürt

### Oksijen

Oksijen, yerkabuğunda en çok bulunan elementtir ve yaklaşık onun yüzde 46'sını oluşturur. Buna ek olarak, atmosfer yaklaşık hacimce yüzde 21 moleküler oksijen içerir (kütlece yüzde 23). Azot gibi, serbest halde oksijen de bir diatomik moleküldür ( $O_2$ ). Laboratuvarında oksijen, potasyum kloratın ısıtılmasıyla elde edilebilir (bak. Şekil 5.15):



Oksijen döngüsü s.904'de tartışılmıştır.

Tepkime genellikle mangan (IV) dioksit yani  $MnO_2$  tarafından katalizlenir. Saf oksijen gazı, suyun elektrolizinden elde edilebilir (s.844). Endüstriyel olarak oksijen gazı, sıvı havanın ayrışsal damıtılmasıyla elde edilir (s. 537). Oksijen gazı renksiz ve kokusuzdur.

Canlı sistemlerdeki atomların yaklaşık dörtte biri oksijendir. Oksijen neredeyse bütün biyomoleküllerin yapıtaşdır. Moleküler oksijen, gıda moleküllerinin metabolik bozunmalarında temel indirgendir. Oksijen olmaksızın, insanoğlu birkaç dakikadan fazla yaşayamaz.

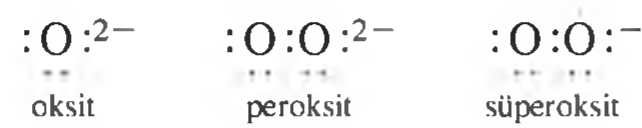
### Diatomik Oksijenin Özellikleri

Oksijenin iki allotropu,  $O_2$  ve  $O_3$ , olmasına karşın oksijen dendiğinde  $O_2$ 'yi anlarız. Ozon yani  $O_3$ , oksijenden yani  $O_2$ 'den daha az karardır.  $O_2$  molekülü iki eşleşmemiş elektron içerdiğinden paramanyetikdir (bak. Kesim 10.7).

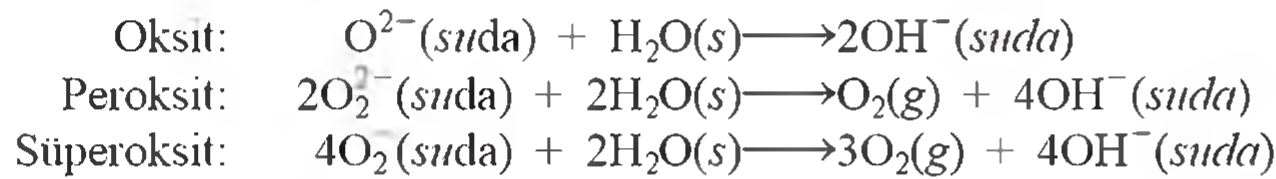
Güçlü bir yükseltgen olan moleküler oksijen, en çok kullanılan endüstriyel kimyasallardan biridir. Oksijen, başlıca çelik endüstrisinde (bak. Kesim 21.2) ve atık su arıtma tesislerinde kullanılır. Ayrıca, kağıt ve kağıt hamuru için bu ağartıcı olarak, tıpta solunum güçlüğünü hafifletmek için oksijen tüplerinde, asetilen lambalarında ve çok sayıda inorganik ve organik tepkimelerde yükseltgen olarak kullanılır.

### Oksitler, Peroksitler ve Süperoksitler

Oksijen, üç çeşit oksit oluşturur:  $O^{2-}$  iyonuna sahip olan normal oksit (ya da basitçe oksit);  $O_2^{2-}$  iyonu içeren peroksit ve  $O_2^-$  iyonu içeren süperoksit:



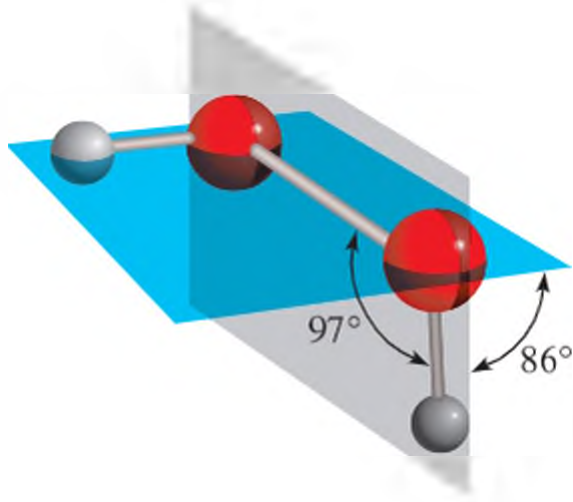
Bu iyonların tümü güçlü Brønsted bazıdır ve aşağıdaki gibi su ile tepkimeye girerler:



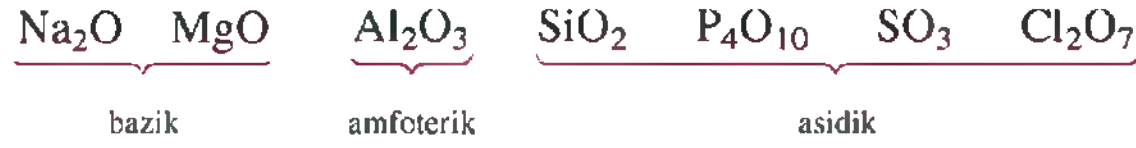
$O^{2-}$  nın su ile tepkimesinin bir hidroliz tepkimesi olduğuna, ancak  $O_2^{2-}$  ve  $O_2^-$  tepkimelerinin redoks işlemleri olduğuna dikkat ediniz

Oksit bağlarının özellikleri, periyodik çizelgede herhangi bir periyot boyunca değişir (bak. Şekil 15.8). Alkali metal ve toprak alkali metallerin oksitlerinde olduğu gibi, periyodik çizelgenin sol kısmındaki elementlerin oksitleri genellikle yüksek erime noktalı iyonik katılardır. Metalloidlerin yani yarı metallerin oksitleri ve periyodik çizelgenin ortasına doğru yer alan metallerin oksitleri de katıdır, ancak daha az iyonik karaktere sahiptirler. Ametallerin oksitleri, genellikle oda sıcaklığında gaz ya da sıvı olan kovalent bileşiklerdir. Oksitlerin asidik karakteri soldan sağa artar.



Şekil 22.12  $H_2O_2$  yapısı.

Aşağıdaki üçüncü periyot elementlerinin oksitlerini düşünelim (bak. Çizelge 8.4):



Periyodik çizelgedeki belirli bir grupta, oksitlerin bazikliği yukarıdan aşağıya doğru artar.  $MgO$  su ile tepkimeye girmez, ancak asit ile aşağıdaki gibi tepkimeye girer:



Diğer taraftan daha bazik olan  $BaO$ , hidroksitini oluşturmak üzere hidrolize uğrar:



En bilinen peroksit, hidrojen peroksittir ( $H_2O_2$ ). Renksiz, şurup gibi bir sıvıdır (e.n.  $-0,9^\circ C$ ) ve laboratuvarlarda baryum peroksit oktahidrat üzerine soğuk seyreltik sülfirik asit eklenerek elde edilir:



Hidrojen peroksitin yapısı, Şekil 22.12'de verilmektedir. VSEPR yöntemi kullanılarak  $H-O$  ve  $O-O$  bağlarının, suyun yapısına benzer bir konfigürasyonda her oksijen atomu etrafında büküldüğünü görüyoruz. Yalın elektron çifti-bağlayıcı elektron çifti itmesi,  $H_2O_2$ 'de  $H_2O$ 'dakinden daha fazladır ve böylece  $HO-O$  açısı sadece  $97^\circ$ 'dir ( $H_2O$ 'daki  $HOH$  için  $104,5^\circ$  ile karşılaştırıldığında). Hidrojen peroksit polar bir moleküldür ( $\mu = 2,16$  D).

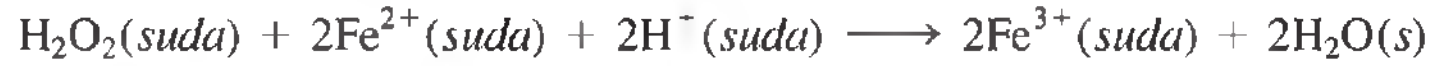
Hidrojen peroksit, toz parçacıkları ya da demir ve bakır gibi metal parçacıkları varlığında ısıtıldığında veya güneş ışığına maruz kaldığında kolayca bozunur:



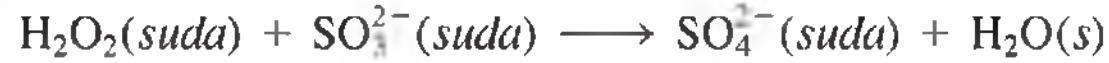
Bunun bir yarımlama tepkimesi olduğuna dikkat ediniz. Oksijenin yükseltgenme basamağı  $-1$ 'den  $-2$ 'ye ve  $0$ 'a değişmektedir.

Hidrojen peroksit su ile hidrojen bağı yaptığı için, suda her oranda çözünür. Seyreltik hidrojen peroksit çözeltisi (kütlece yüzde 3'lük), eczanelerde vardır ve hafif bir antiseptik olarak kullanılır. Daha derişik  $H_2O_2$  çözeltisi, tekstil, kürk. ve saç için ağartıcı madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrojen peroksitin bozunma ısısı yüksektir ve dolayısıyla roket yakıtı için uygun bir bileşendir.

Hidrojen peroksit güçlü bir yükseltgendir; asidik çözeltide  $Fe^{2+}$  iyonlarını  $Fe^{3+}$  iyonlarına yükseltgeyebilir:



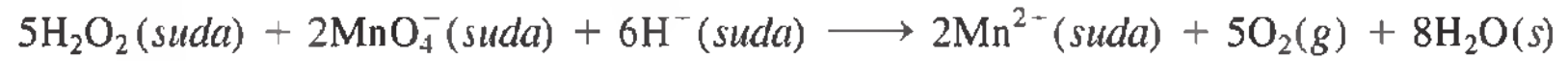
Ayrıca,  $SO_3^{2-}$  iyonlarını  $SO_4^{2-}$  iyonlarına yükseltger:

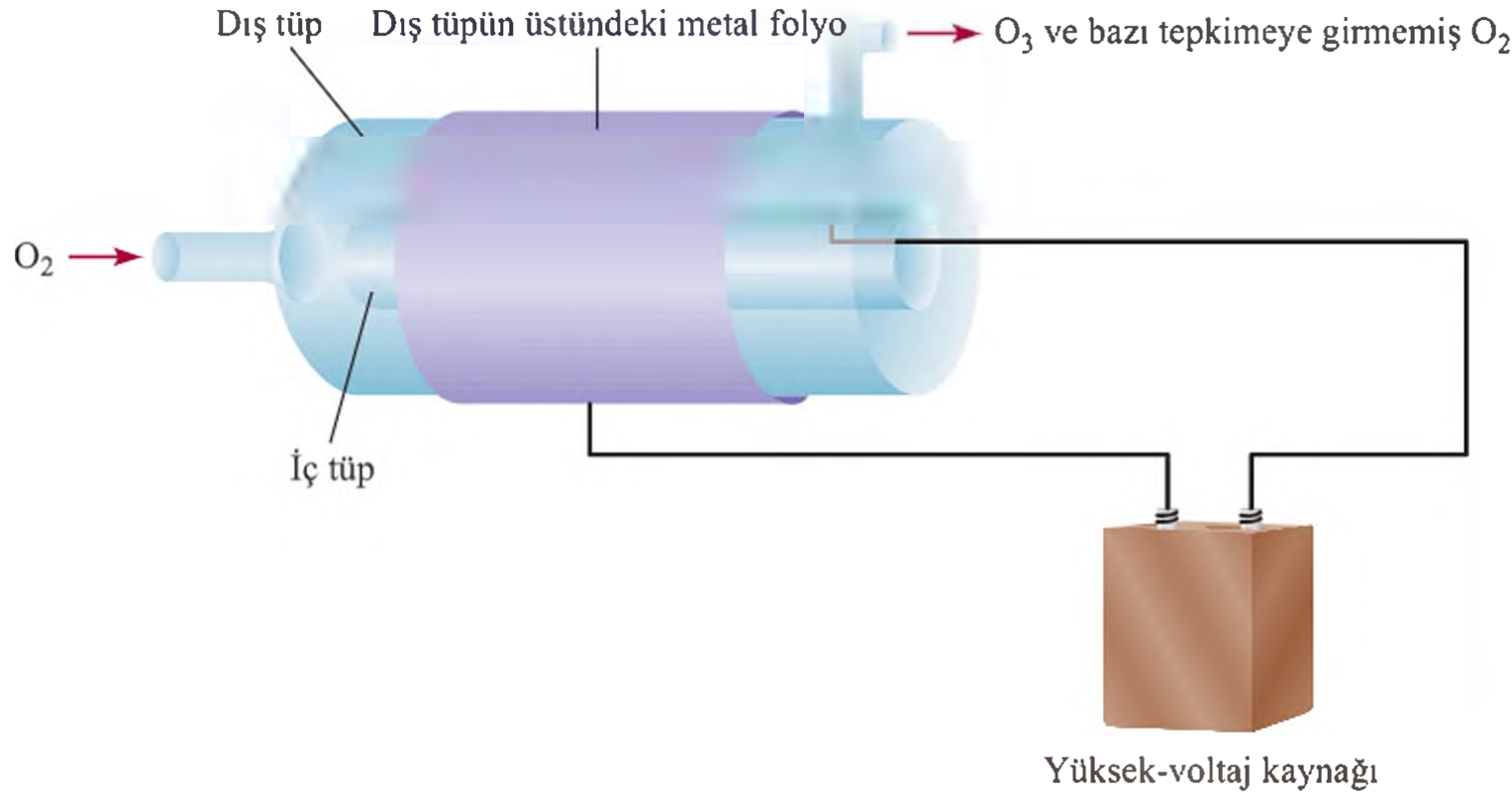


Bunlara ek olarak, hidrojen peroksit kendisinden daha güçlü yükseltgen maddelere karşı indirgen madde olarak davranabilir. Örneğin, hidrojen peroksit gümüş oksiti metalik gümüşe indirger:



ve asidik çözeltide, permanganatı ( $MnO_4^-$ ), mangan (II)'ye indirger:





**Şekil 22.13** Elektriksel deşarj yolu ile O<sub>2</sub>'den O<sub>3</sub>'ün elde edilmesi. Dış tüpün dış kısmı ve iç tüpün iç kısmı, bir yüksek gerilim kaynağına bağlı olan metal folyolarla kaplanır. (İç tüpün iç kısmındaki metal folyo gösterilmemiştir.) Elektriksel deşarj sırasında O<sub>2</sub> gazı tüpten geçirilir. Oluşan O<sub>3</sub> gazı tepkimeye girmemiş az miktardaki O<sub>2</sub> gazı ile birlikte, sağ üst tüpten çıkar.

Hidrojen peroksit derişimini saptamak istiyorsak, standart permanganat çözeltisi kullanarak bu tepkimeyi redoks titrasyonunda kullanabiliriz.

Nispeten daha az bilinen bazı süperoksitler, yani O<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu içeren bileşikler vardır. Genel olarak, sadece en etkin alkali metaller (K, Rb, ve Cs), süperoksit oluşturur.

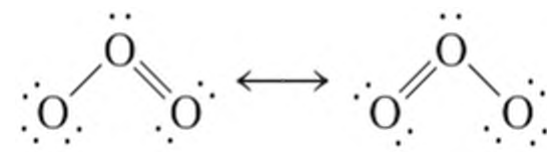
Hem peroksit ve hem de süperoksit iyonunun, metabolizmanın yan ürünleri olduğu gerçeğini göz önüne almalıyız. Çünkü bu iyonlar oldukça reaktiftir, canlı hücrelere çok büyük zarar verirler. Neyse ki vücudumuz zehirli maddeleri su ve moleküller oksijene dönüştüren katalaz, peroksidaz ve süperoksit dismutaz enzimleri ile donatılmıştır.

### Ozon

Ozon oldukça zehirli ve açık mavi bir gazdır (k.n. - 111,3°C). Ozonun keskin kokusu, belirli elektrik deşarj kaynaklarının çevresinde (örneğin metro gibi) hissedilir. Ozon moleküller oksijenden, fotokimyasal olarak ya da O<sub>2</sub>'nin bir elektriksels deşarja tabi tutulmasıyla elde edilir (Çizelge 22.13):



Ozonun standart oluşum serbest enerjisi oldukça pozitif bir değer olduğu için [ $\Delta G^\circ_f = (326,8/2) \text{ kJ/mol}$  yani 163,4 kJ/mol] moleküller oksijenden daha az karardır. Ozon moleküllü, bağ açısı 116,5° olan bükülmüş bir yapıya sahiptir:



Ozon, özellikle içme suyunu saflaştırmak, hava ve kanalizasyon gaz kokusunu gidermek için ve ağartıcı olarak mumlarda, yağlarda ve tekstilde kullanılır.

Ozon çok güçlü bir yükseltgendir ve yükseltgeme gücünü sadece moleküller flor geçebilir (bak. Çizelge 18.1). Örneğin, birçok metalin sülfürlerini, sülfatlarına yükseltger:



Ozon, altın ve platin hariç tüm bilinen metalleri yükseltger. Aslında ozon için uygun bir test, cıva üzerindeki etkisidir. Cıva, ozona maruz kaldığında, cam boru içinde



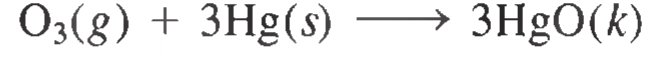
Sıvı ozon.





**Şekil 22.14** Pirit ( $\text{FeS}_2$ ), altın parlaklığında olduğu için genellikle "aptal altını" olarak isimlendirilir.

metalik parlaklığını kaybeder ve yüzeye yapışır (serbestçe akma yerine). Bu davranış, cıva (II) oksit oluşumunun neden olduğu yüzey gerilimi değişikliğine bağlanmaktadır:



Ozomun stratosferdeki olumlu etkisi ve dumanlı sis oluşumundaki istenmeyen davranış Bölüm 20'de tartışılmıştır.

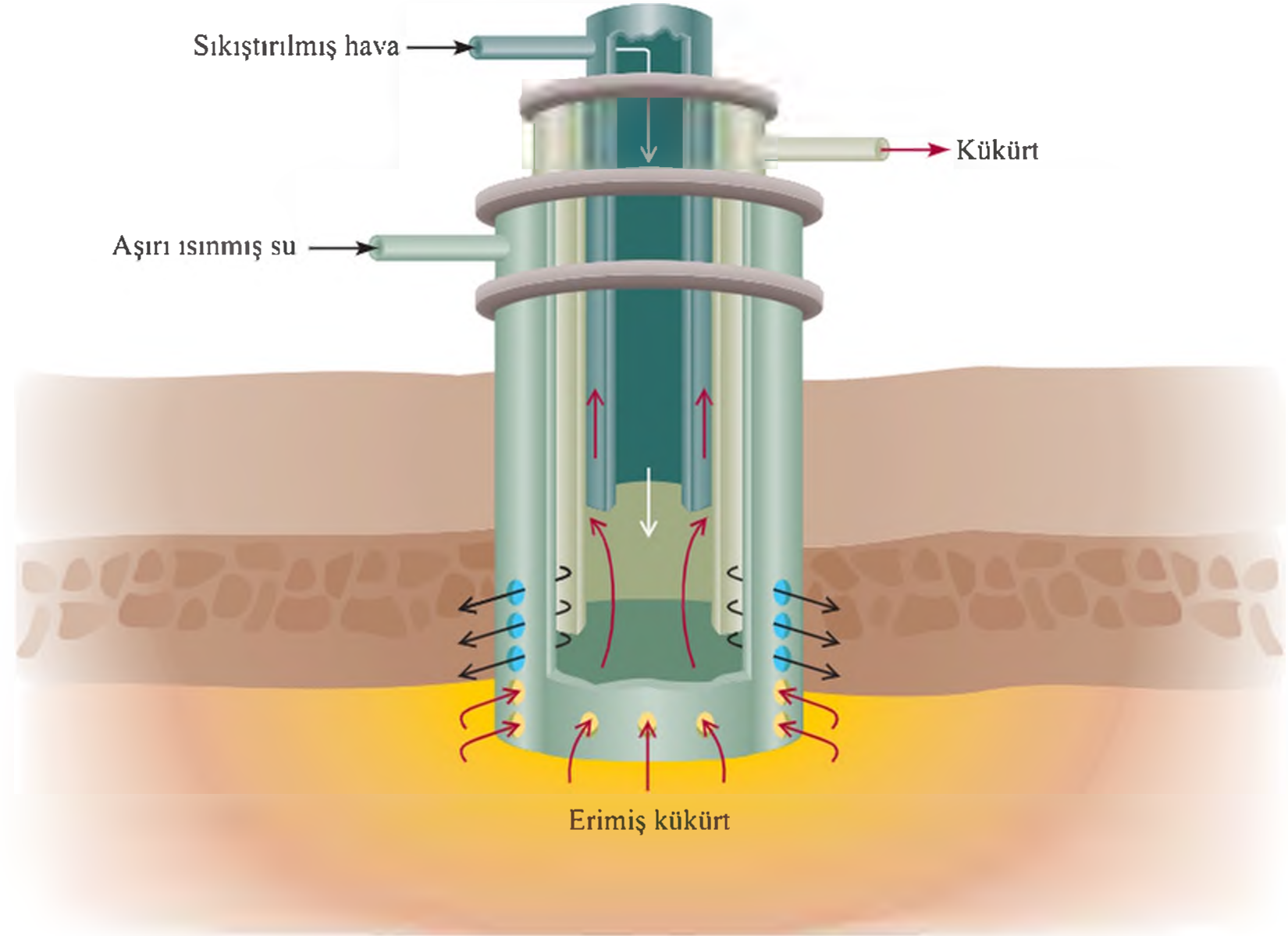
## Kükürt

Kükürt, doğal bolluğu çok olan bir element olmasada (yerkabuğunun sadece kütlece yüzde 0.06'sını oluşturmaktadır), tabiatta elementel halde bulunabildiğinden, kolay elde edilebilir. Kükürdün bilinen en büyük rezervleri, tortul yataklardır. Buna ek olarak, alçı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ) (Şekil 22.14) gibi çeşitli kükürt minerallerinde yaygın olarak bulunur. Ayrıca kükürt, doğal gazda,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  ve diğer kükürt içeren bileşikler şeklinde mevcuttur.

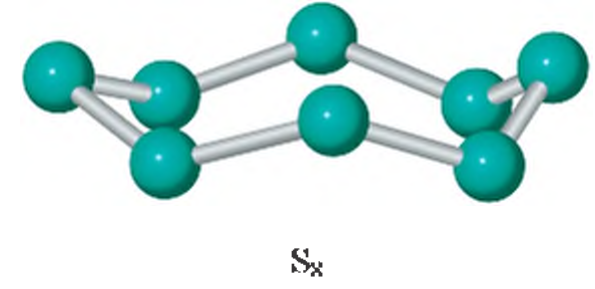
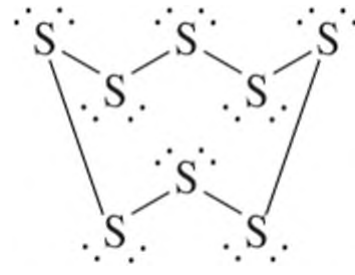
Şekil 22.15'de gösterildiği gibi, kükürt *Frasch*<sup>1</sup> işlemi ile yeraltı kaynaklarından özütlenir. Bu süreçte, aşırı ısınmış su (yaklaşık  $160^\circ\text{C}$ 'de, sıvı su kaynamayı önlemek için yüksek basınç altında ısıtılır) kükürdü eritmek için dış borudan aşağıya pompalanır. Daha sonra, basınçlı hava en içteki borudan aşağıya basınç yapar. Hava ile karışık sıvı kükürt, sudan daha az yoğun olan bir emülsiyon oluşturur ve bu yüzden orta borudan yüzeye kadar yükselir. Bu şekilde kükürt, yılda yaklaşık 10 milyon ton civarında, yüzde 99,5'lik bir saflıkta üretilir.

<sup>1</sup>Herman Frasch (1851–1914). Alman Kimya Mühendisi. Saf kükürt eldesi için bir yöntem bulmasının yanı sıra, petrol rafinesi için de yöntem geliştirmiştir.

**Şekil 22.15** Frasch işlemi. Üç merkezli boru, kükürt birikintisine doğru aşağı açılan bir deliğe yerleştirilir. Aşırı ısınmış su kükürdü eritmek için aşağıya dış borudan pompalanır. Erimiş kükürt daha sonra, sıkıştırılmış hava yoluyla orta borudan yukarı doğru pompalanır.



Kükürdün çeşitli allotropları vardır, en önemli olan rombik ve monoklinik kükürttür. Rombik kükürt termodinamik olarak en karardır; bütülmüş  $S_8$  halka yapısına sahiptir:



Kükürt, suda çözünmeyen ancak karbon disülfür içinde çözünen, sarı, tatsız, kokusuz ve katı bir maddedir (e. n.  $112^\circ\text{C}$ ) (bak. Şekil 8.19). Isıtıldığında, yavaş yavaş  $S_8$  birimlerini de içeren monoklinik kükürt (e. n.  $119^\circ\text{C}$ ) yapısına dönüşür. Sıvı kükürt  $150^\circ\text{C}$  üzerinde ısıtıldığında, halka kırılmaya başlar ve kükürt zincirlerinin uzamasıyla sıvının viskozitesinde hızlı bir artış olur. Daha fazla ısıtıldığında, zincirler kopar ve viskozite düşer.

Azot gibi, kükürdün de bileşiklerinde yükseltgenme basamağı geniş bir çeşitlilik (Çizelge 22.3) gösterir. Kükürtün en iyi bilinen hidrojen bileşiği, hidrojen sülfürdür ve bir sülfürün bir asit ile tepkimesinden elde edilir. Örneğin:



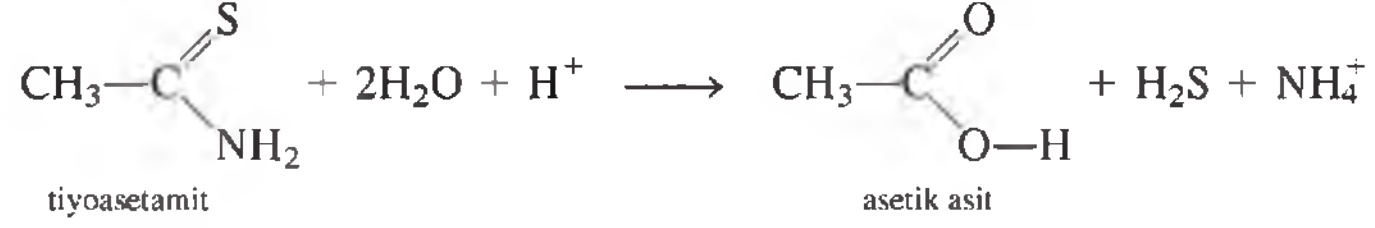
**Çizelge 22.3** Yaygın Kükürt Bileşikleri

Yükseltgenme Basamağı	Bileşik	Formül	Yapı
-2	Hidrojen sülfür	$\text{H}_2\text{S}$	
0	Kükürt*	$S_8$	
+1	Dikükürt diklorür	$S_2\text{Cl}_2$	
+2	Kükürt diklorür	$\text{SCl}_2$	
+4	Kükürt dioksit	$\text{SO}_2$	
+6	Kükürt trioksit	$\text{SO}_3$	

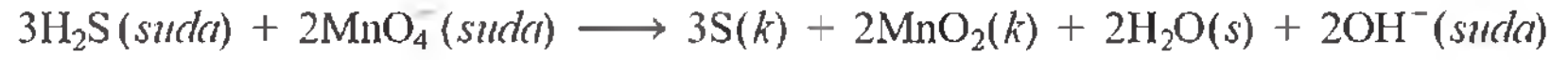
\*Bu element referansı olarak çizelgede yer almıştır.



Günümüzde, nicel analizlerde kullanılan hidrojen sülfür (bak. Kesim 16.11), tiyoasetamit hidrolizinden elde edilir:

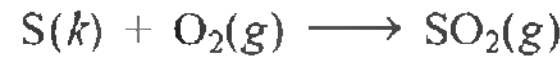


Hidrojen sülfür çürük yumurta gibi kokan, renksiz bir gazdır (k.n.  $-60,2^\circ\text{C}$ ). (Çürük yumurta kokusu aslında kükürt içeren proteinlerin bakteriyel bozunmasıyla oluşan hidrojen sülfürden kaynaklanmaktadır.) Hidrojen sülfür hidrojen siyanür gibi, solunum enzimlerine saldıran son derece zehirli bir maddedir ve çok zayıf iki protonlu bir asittir (bak. Çizelge 15.5). Bazik çözeltide,  $\text{H}_2\text{S}$  indirgen bir maddedir. Örneğin, permanganat tarafından elementel kükürte yükseltgenir:

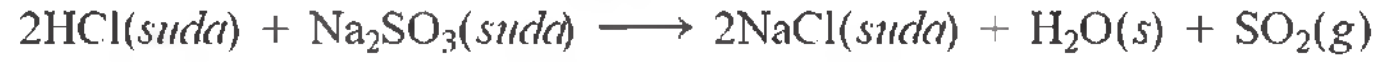


### Kükürt Oksitleri

Kükürtün iki önemli oksiti vardır: kükürt dioksit ( $\text{SO}_2$ ) ve kükürt trioksit ( $\text{SO}_3$ ). Kükürt dioksit, kükürtün havada yanmasıyla oluşur:



Laboratuvarı, herhangi bir sülfidin bir asit ile etkileşmesinden; örneğin,



ya da bakırın derişik sülfürik asitle etkileşmesiyle elde edilebilir:



Suda sülfüroz asidin,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , oluşumu için bir kanıt yoktur.

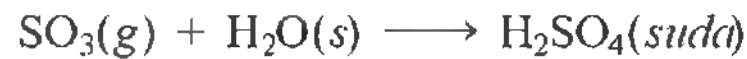
Kükürt dioksit (k.n.  $-10^\circ\text{C}$ ), keskin kokulu, oldukça zehirli, renksiz bir gazdır. Bir asit oksit olarak, aşağıdaki gibi su ile tepkimeye girer:



Kükürt dioksit yavaşca kükürt trioksite yükseltgenir. Ancak tepkime hızı platin ya da vanadyum katalizörleri ile büyük ölçüde artırılabilir (bak. Kesim 13.6):



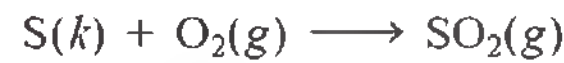
Kükürt trioksit, suda sülfürik asiti oluşturmak üzere çözünür:



Asit yağmurlarına kükürt dioksitin katkısı s. 919'da tartışılmıştır.

### Sülfürik Asit

Sülfürik asit, dünyanın en önemli sanayi kimyasalıdır. Endüstriyel olarak eldesine, önce kükürtün havada yakılmasıyla başlanır:



Bunu takiben, kükürt dioksiti kükürt trioksite dönüştürme işlemi kilit basamaktır:



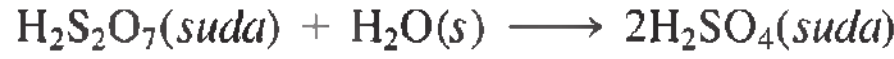
Sülfürik asit, Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl yaklaşık 50 milyon ton üretilmektedir.

Vanadyum (V) oksit ( $V_2O_5$ ), ikinci basamakta kullanılan katalizördür. Çünkü, kükürt dioksit ve oksijen molekülleri katı  $V_2O_5$  yüzeyi ile temasa ederek tepkimeye girer. Bu işlem *kontak işlemi* olarak tanımlanır.

Sülfürik asiti oluşturmak üzere kükürt trioksit su ile tepkimeye girebilmesine rağmen, su buharı ile ince  $H_2SO_4$  damlacıklarının bir buğusunu oluşturur ve bunu yoğunlaştırmak zordur. Bunun yerine önce kükürt trioksit, *oleum* ( $H_2S_2O_7$ ), oluşturmak üzere yüzde 98'lik sülfürik asitte çözülür:



Bu ürün su ile muamele edildiğinde, derişik sülfürik asit meydana gelir:



Sülfürik asit, iki protonlu bir asittir (bak. Çizelge 15.5) ve renksiz, viskoz bir sıvıdır (e.n.  $10,4^\circ C$ ). Laboratuvarında kullandığımız derişik sülfürik asit (yoğunluk:  $1,84 \text{ g/cm}^3$ ), kütlege yüzde 98'lik  $H_2SO_4$  ve  $18 M$  dir. Sülfürik asitin yükseltgeme gücü sıcaklık ve derişimine bağlıdır. Soğuk seyreltik sülfürik asit çözeltisi, etkinlik serisinde hidrojenin üstündeki metallerle tepkimeye girer (bak. Şekil 4.15) ve dolayısıyla, yer değiştirme tepkimesi ile moleküler hidrojen açığa çıkar:



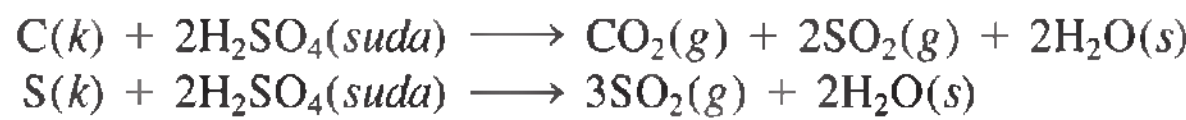
Bu, bir asit ile bir aktif metalın tipik bir tepkimesidir. Sülfürik asit hem sıcak ve hem de derişik olduğunda, yükseltgen gücü büyük ölçüde artırılır. Böyle bir çözeltide yükseltgen, aslında hidratlanmış proton,  $H^+$  (*suda*)'dan ziyade sülfat iyonudur. Bu nedenle, bakır aşağıdaki gibi derişik sülfürik asit ile tepkimeye girer:



İndirgenin doğasına bağlı olarak, sülfat iyonu daha ileri elementel kükürt ya da sülfür iyonuna indirgenebilir. Örneğin,  $H_2SO_4$ 'ün HI ile indirgenmesi,  $H_2S$  ve  $I_2$  verir:

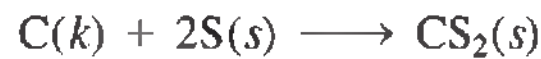


Derişik sülfürik asit, ametalleri yükseltger. Örneğin, karbonu karbon dioksit ve kükürdü kükürt dioksit yükseltger:



### Diğer Kükürt Bileşikleri

Karbon disülfür, renksiz, yanıcı bir sıvıdır (k.n.  $46^\circ C$ ) ve yüksek sıcaklıkta karbon ve kükürtün ısıtılması ile elde edilir:



Suda çok az çözünür. Karbon disülfür, kükürt, fosfor, iyot ve mum, kauçuk gibi apolar maddeler için iyi çözücüdür.

Kükürtün diğer ilginç bir bileşiği, kükürt hekzaflortürdür,  $SF_6$ . Flor gazının atmosferde kükürt ile ısıtılmasıyla elde edilir:



Kükürt hekzaflortür, zehirli olmayan renksiz bir gazdır (k.n.  $-63,8^\circ C$ ). Bütün kükürt bileşiklerinden en inert olanı, kükürt hekzaflortürdür; erimiş KOH'le bile tepkime ver-



Alimüna ( $Al_2O_3$ ) üzerinde vana-dyum oksit.



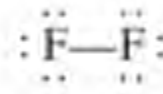
mez.  $\text{SF}_6$ 'nın yapısı ve bağlanması Bölüm 9 ve 10'da incelenmiş ve Bölüm 11'de kritik bir olgusu gösterilmiştir (bak. Şekil 11.37).

## 22.6 Halojenler

Genellikle bir grubun ilk üyesinin özelliklerinin, diğer kalan grup üyelerinkinden farklı olduğunu hatırlayınız (bak.s.350).

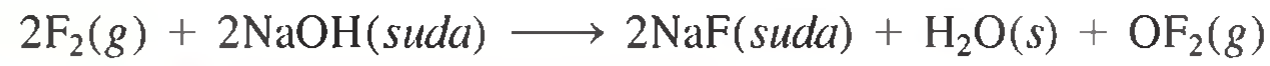
Halojenler—flor, klor, brom ve iyot—etkin ametallerdir (bak. Şekil 8.20). Çizelge 22.4, bu elementlerin bazı özelliklerini göstermektedir. Bütün halojenler son derece etkin ve zehirlidir. Genellikle bu özelliklerinin gücü flor'dan iyoda doğru gidildikçe azalır. Florun kimyası, aşağıdaki durumlarda verildiği gibi diğer halojenlerinkinden farklıdır:

1. Tüm halojenlerin en etkinidir flor'dur. Flor ve klor arasında etkinlikteki fark klor ve brom arasındakinden daha büyüktür. Çizelge 22.4,  $\text{F—F}$  bağının  $\text{Cl—Cl}$  bağından oldukça daha zayıf olduğunu göstermektedir.  $\text{F}_2$ 'daki zayıf bağ, F atomları üzerindeki yalnız elektron çiftleriyle açıklanabilir:



Flor atomlarının küçük boyutu, her F atomundaki üç yalnız elektron çiftinin birbirine yaklaşmasına neden olur ve bu da boyutu daha büyük olan  $\text{Cl}_2$ 'un atomlarından çok daha büyük bir itme ile sonuçlanır.

2. Moleküller arası hidrojen bağı yaptığı için hidrojen florürün (HF) kaynama noktası yüksektir ( $19,5^\circ\text{C}$ ). Oysa tüm diğer hidrojen halojenürler daha düşük kaynama noktalarına sahiptir (bak. Şekil 11.6).
3. Hidroflorik asit zayıf bir asittir. Ancak diğer tüm hidrohalik asitler (HCl, HBr ve HI) güçlü asitlerdir.
4. Flor, aşağıdaki gibi oksijen florürü oluşturmak üzere soğuk sodyum hidroksit çözeltisi ile tepkimeye girer:



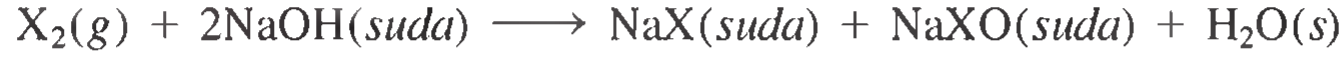
**Çizelge 22.4** Halojenlerin Özellikleri

Özellik	F	Cl	Br	I
Değerlik elektron dağılımı	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Erime noktası ( $^\circ\text{C}$ )	-223	-102	-7	114
Kaynama noktası ( $^\circ\text{C}$ )	-187	-35	59	183
Görünüm*	Açık-sarı gaz	Sarı-yeşil gaz	Kırmızı-kahve sıvı	Siyah-mor buhar Siyah metalimsi-görünümlü katı
Atom çapı (pm)	72	99	114	133
İyon çapı (pm) <sup>†</sup>	133	181	195	220
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	1680	1251	1139	1003
Elektronegatiflik	4,0	3,0	2,8	2,5
Standart indirgenme potansiyeli (V)*	2,87	1,36	1,07	0,53
Bağ entalpisi (kJ/mol)*	150,6	242,7	192,5	151,0

\*Bu değerler ve tanımlamalar iki atomlu türlere,  $\text{X}_2$ , uygulanır ve X halojen atomunu temsil eder. Yarı-tepkime  $\text{X}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{X}^-(\text{suda})$ .

<sup>†</sup>X<sup>-</sup> anyonu temsil eder.

Diğer taraftan, klor ya da brom ile aynı tepkime, bir halojenür ve bir de hipohalit verir:



Burada, X simgesi Cl ya da Br'dur. İyot aynı şartlarda tepkimeye girmez.

5. Gümüş florür (AgF) çözünür bir maddedir. Diğer tüm gümüş halojenürler (AgCl, AgBr ve AgI) çözünmezler (bak. Çizelge 4.2).

Ayrıca astatın elementi Grup 7A ailesinin bir üyesidir. Ancak, astatının tüm izotopları radyoaktiftir. En uzun ömürlü izotopu astatin-210'dur ve yarı ömrü 8,3 saattir. Bu yüzden, laboratuvarlarda astatın ile çalışmak çok zor ve pahalıdır.

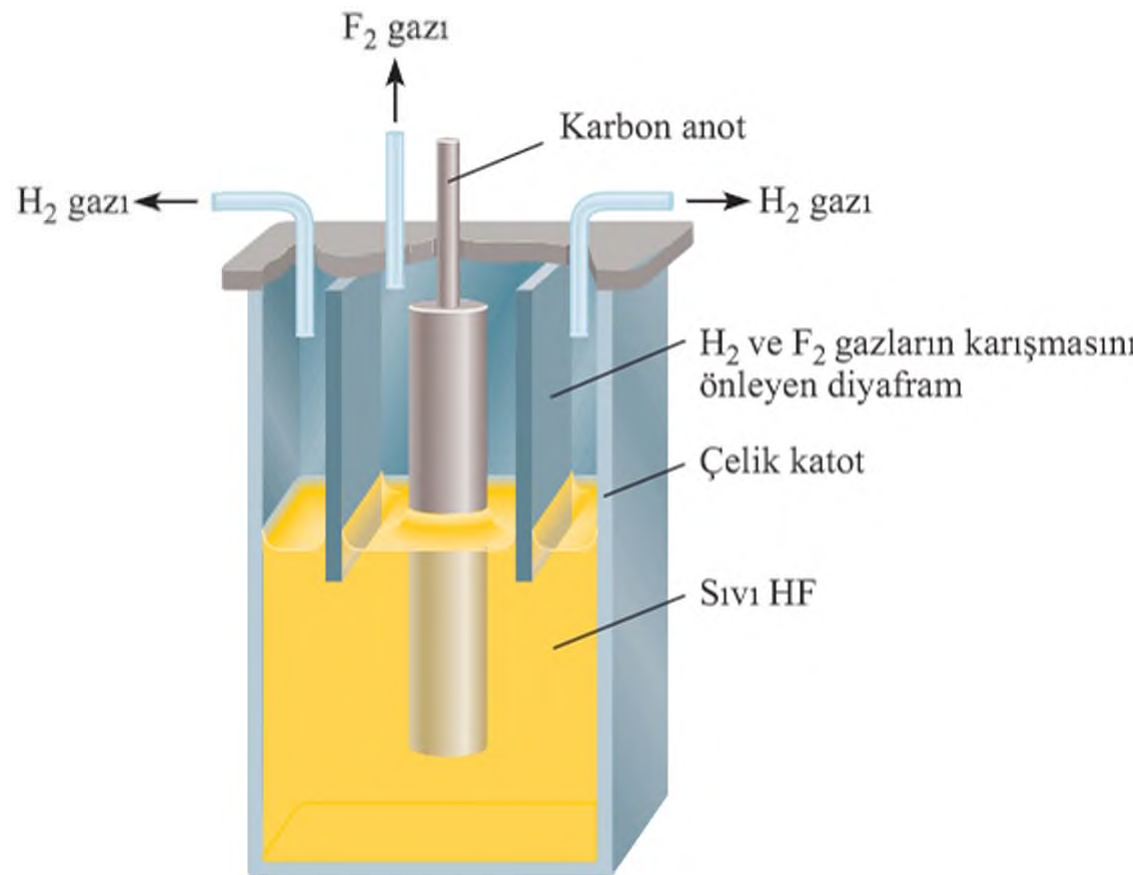
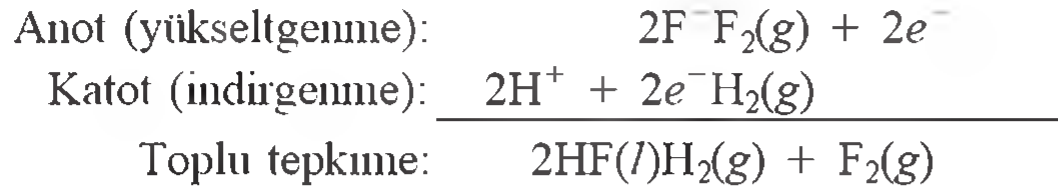
Halojenlerin çok sayıda bileşikleri bulunmaktadır. Elementel halde, iki atomlu molekül,  $X_2$  yapısındadırlar. Yüksek etkinliklerinden dolayı, doğada halojenler daima diğer elementlerde birleşmiş halde bulunur. Klor, brom ve iyot deniz suyunda halojenür olarak, flor ise florit ( $CaF_2$ ) (bak. Şekil 21.16) ve kriyolit ( $Na_3AlF_6$ ), minareli şeklinde bulunur.

### Halojenlerin Hazırlanması ve Genel Özellikleri

Flor ve klor güçlü birer yükseltgen olduklarından bu halojenler florür ve klorür iyonlarının kimyasal olarak yükseltgenmesiyle değil, elektrolizle elde edilmelidirler. Elektroliz, florürlerin sulu çözeltilerinde yapılmaz, çünkü flor oksijenden daha güçlü yükseltgendir. Çizelge 18.1'den.



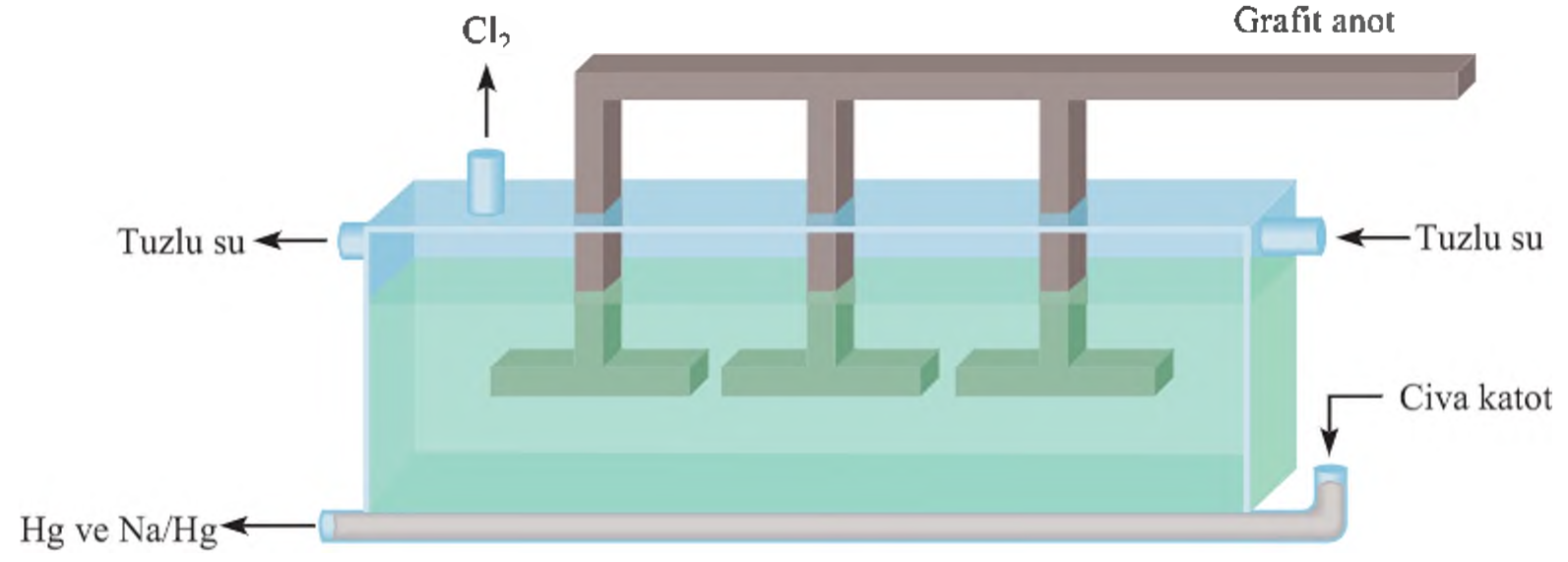
olduğu görülür. Eğer  $F_2$  sulu florür çözeltisinin elektrolizi ile oluşsaydı, suyu oksijene hızlı bir şekilde yükseltgerdi. Bu nedenden dolayı, flor, yaklaşık  $70^\circ C$ 'de iletkenliği arttırmak için potasyum florür içeren sıvı hidrojen florürün elektrolizi ile elde edilir (Şekil 22.16):



**Şekil 22.16** Flor gazının elde edilmesi için elektrolitik hücre.  $H_2$  ve  $F_2$ , patlayıcı bir karışım oluşturduğundan, bu gazların birbirlerinden ayrı tutulması gerektiğine dikkat ediniz.



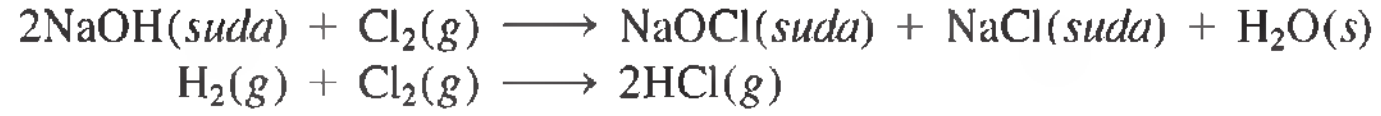
**Şekil 22.17** Klor-alkali işleminde kullanılan cıva hücresi. Katot cıva içerir. Sodyum-cıva amalgamı, sodyum hidroksit ve hidrojen gazı üretmek için hücre dışında su ile muamele edilir.



Klor gazı ( $\text{Cl}_2$ ) erimiş  $\text{NaCl}$ 'ün elektrolizi (bak. Kesim 18.8) veya **klor-alkali işlemi** diye bilinen derişik sulu  $\text{NaCl}$  çözeltisinin (derişik tuzlu su) elektrolizi ile endüstriyel olarak elde edilir. (Klor; klorür ve *alkali*, alkali metal anlamına gelir, sodyum gibi). Klor-alkali işleminde kullanılan iki hücre, cıva ve diyafram hücreleridir. Her iki hücrede toplu tepkime:

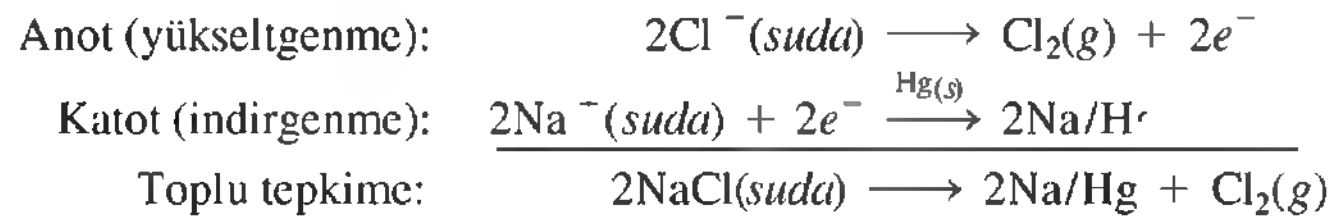


Görüldüğü gibi bu tepkime faydalı iki yan ürün,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{H}_2$  vermektedir. Hücreler, sodyum hidroksit çözeltisinden moleküler klorü ayırmak ve aşağıdaki gibi moleküler hidrojenin yan tepkimelerini önleyecek şekilde kururlar:



Bu tepkimeler istenilen ürünleri tüketir. ayrıca  $\text{H}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  karışımı patlayıcı olduğundan tehlike yaratabilir.

Çizelge 22.17, klor-alkali işleminde kullanılan bir cıva hücresini göstermektedir. Katot, hücrenin tabanında bir sıvı cıva havuzudur, anot platın ile kaplanmış ya grafit ya da titanyumdan yapılmıştır. Derişik tuzlu su, diyagramda gösterildiği gibi devamlı hücreden geçirilir. Elektrot tepkimeleri:



$\text{Na/Hg}$ , sodyum amalgam oluşumu anlamındadır. Bu yolla elde edilen klor gazı çok saftır. Sodyum amalgamı tuzlu su çözeltisi ile tepkimeye girmez, ancak hücre dışında saf su ile muamele edilirse, aşağıda gösterildiği gibi parçalanır:



Yan ürünler sodyum hidroksit ve hidrojen gazıdır. Cıva yeniden kullanımı için hücreye geri döndürülse de, bir kısmı her zaman cıva kirliliği ile sonuçlanan, çevreye atık çözeltiler olarak atılır. Bu cıva hücreleri daima büyük bir sorundur. Şekil 22.18'de klor gazının sanayide üretimi gösterilmektedir.

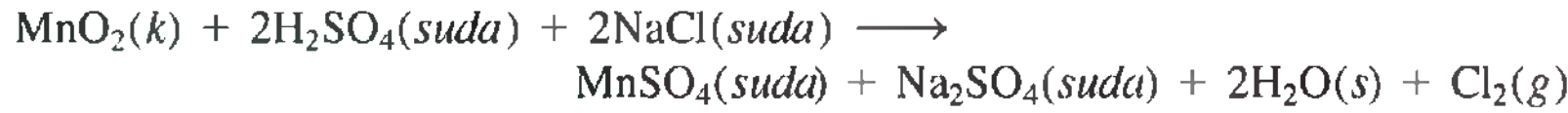
Bir diyafram hücresindeki yarı-hücre tepkimeleri Şekil 22.19'da gösterilmiştir. Asbest diyafram, iyonları geçirir fakat klor ve hidrojen gazlarını geçirmez, böylece bir karışımdan gazların geçmesini engeller. Elektroliz sırasında pozitif bir basınç, katot bölgesinden  $\text{OH}^-$  iyonlarının göç etmesini önlemek için anot bölgesi tarafına uygulanır. Periyodik olarak, taze derişik tuzlu su çözeltisi hücreye ilave edilir ve Şekil



**Şekil 22.18** Klor gazının endüstriyel üretimi.

22.19’da gösterildiği gibi sodyum hidroksit çözeltisi akıp gider. Diyafram hücrede kirlilik sorunu yoktur. Başlıca dezavantajı, sodyum hidroksit çözeltisinin tepkimeye girmemiş sodyum klorür ile kirlenmesidir.

Klorla yükseltgeyerek deniz suyundan moleküler brom ve iyot elde edilmesi Kesim 4.4’de tartışılmıştır. Laboratuvarı klor, brom ve iyot, mangan (IV) oksit varlığında derişik sülfürik asit içerisinde alkali halojenürlerin (NaCl, KBr, ya da KI) ısıtılması ile elde edilebilir. Örnek bir tepkime şöyledir:



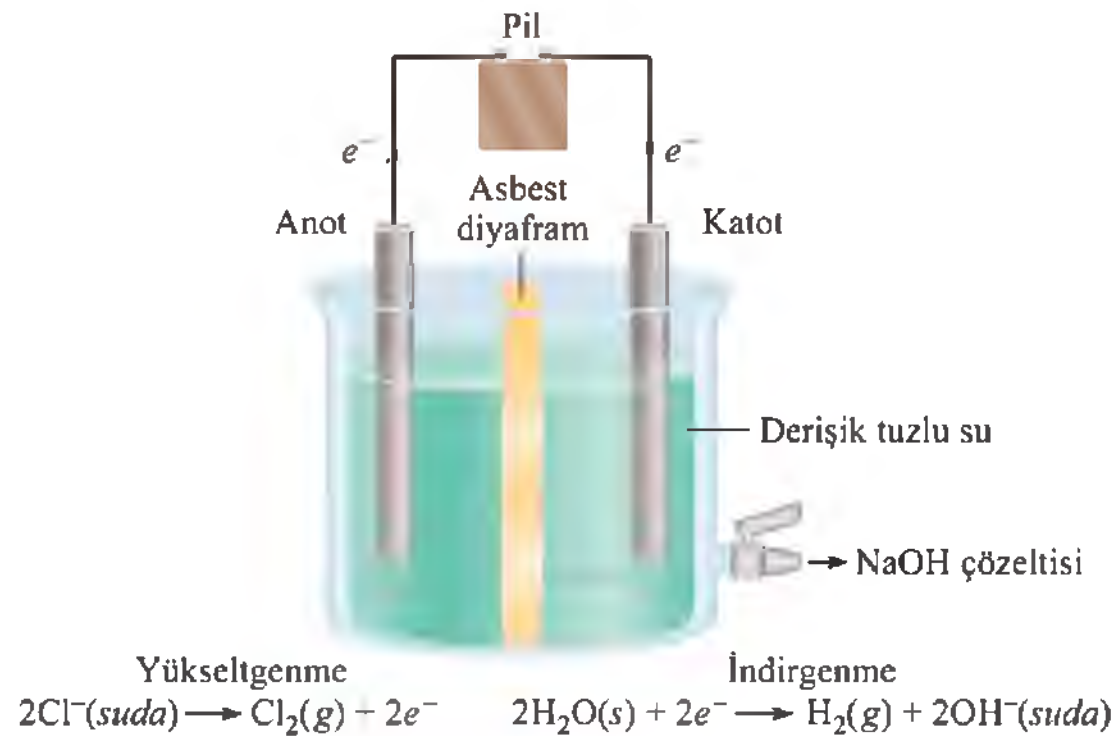
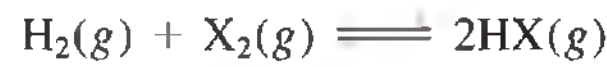
Çizelge 18.1’de, yükseltge me gücünün  $\text{Cl}_2$ ’dan  $\text{Br}_2$ ’a ve  $\text{I}_2$ ’a gidildikçe azaldığını görürüz.

## Halojen Bileşikleri

Halojenürlerin çoğu iki sınıfa ayrılabilir. Çok sayıda metalik elementin florür ve klorürleri, özellikle alkali metal ve alkali toprak metal (berilyum hariç) ailesine ait olanlar iyonik bileşiklerdir. Kükürt ve fosfor gibi ametal halojenürlerin çoğu kovalent bileşiklerdir. Şekil 4.10’da gösterildiği gibi, halojenlerin yükseltgenme basamağı  $-1$  ile  $+7$  arasında değişebilir. Bunun tek istisnası flordur. Çünkü flor en elektronegatif element olduğu için, bileşiklerinde sadece iki yükseltgenme basamağına sahiptir. Bunlar,  $\text{F}_2$ ’de olduğu gibi 0 ve bileşiklerinde olduğu gibi  $-1$ ’dir.

## Hidrojen Halojenürler

Halojen bileşiklerin önemli bir sınıfı olan hidrojen halojenürler, elementlerinin doğrudan birleşmesi ile oluşturulabilir:



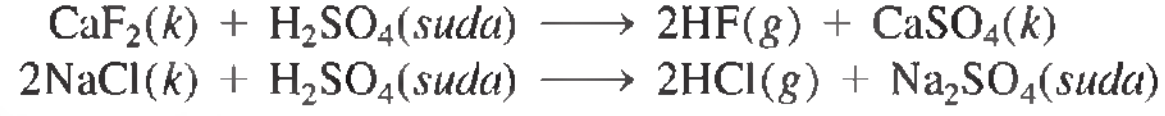
**Şekil 22.19** Klor-alkali işleminde kullanılan diyafram hücre.



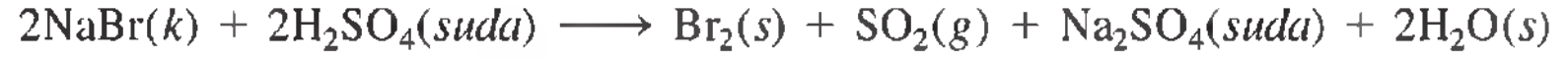
Burada X, bir halojen atomunu temsil eder. Bu tepkimeler (özellikle F<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> ile ilgili olanlar) şiddetli bir patlama ile meydana gelebilir. Endüstriyel olarak hidrojen klorür, klorlanmış hidrokarbonların üretiminde bir yan ürün olarak elde edilmektedir:



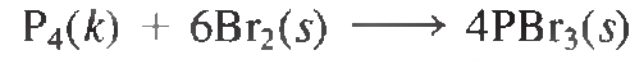
Laboratuvarlarda hidrojen florür ve hidrojen klorür, derişik sülfürik asit ile tepkimeye giren metal halojenürler ile elde edilebilir:



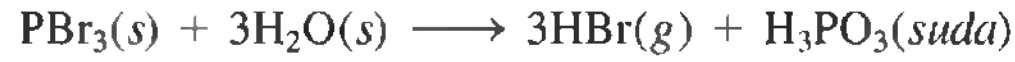
Hidrojen bromür ve hidrojen iyodür bu yolla elde edilemezler, çünkü hemen elementel broma ve iyoda yükseltgenirler. Örneğin NaBr ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arasındaki tepkime gibi:



Bunun yerine hidrojen bromür elde etmek için, önce fosfor ile brom tepkimeye sokularak fosfor tribromür oluşturulur:



Daha sonra PBr<sub>3</sub> bileşiği HBr'yi vermek üzere su ile muamele edilir:

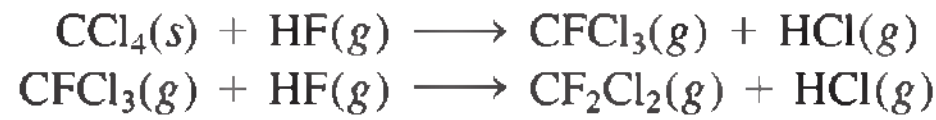


Hidrojen iyodür de benzer şekilde hazırlanabilir.

HF'ün yüksek etkinliği, silika ve silikatlarla bile tepkime vermesi ile kanıtlanmıştır:



Bu özelliği ile HF, cam aşındırma işlemleri için uygundur ve bu nedenle hidrojen florür plastik veya inert metal (örneğin, Pt) kaplarda muhafaza edilir. Hidrojen florür Freonların üretiminde de (bak. Bölüm 20) kullanılır; örneğin,



Ayrıca, alüminyum eldesinde de (bak. Kesim 21.7) önemlidir. Hidrojen klorür, hidroklorik asit ve organik klorürlerin hazırlanmasında ve çeşitli metalurjik işlemlerde kullanılır. Hidrojen bromür ve hidrojen iyodürün herhangi bir büyük endüstriyel kullanımları yoktur.

Hidrojen halojenürlerin sulu çözeltileri asıdiktır. Asitlerin gücü aşağıdaki sırada artar:

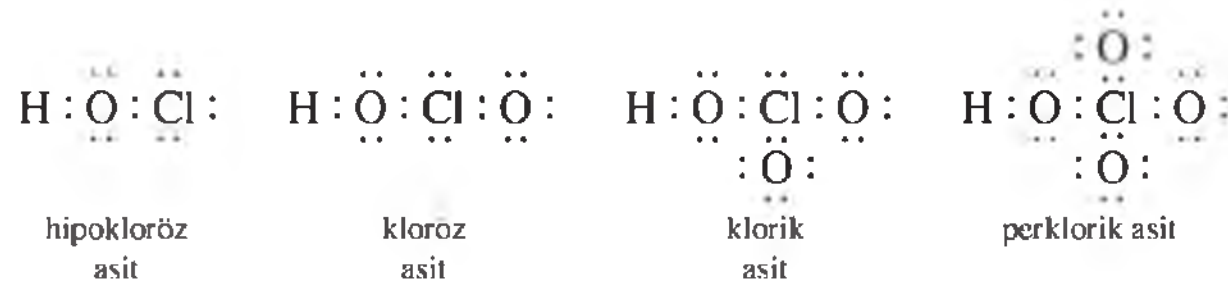


### Halojenlerin Oksiasitleri

Halojenler, ayrıca aşağıda genel formülleri verilen oksiasit serilerini oluştururlar:

HXO	HXO <sub>2</sub>	HXO <sub>3</sub>	HXO <sub>4</sub>
hipohalöz asit	halöz asit	halik asit	perhalik asit

Sadece kloröz asit ( $\text{HClO}_2$ ) bilinen bir halöz asittir. Flor hariç, tüm halojenler halik ve perhalik asitleri oluştururlar. Klor oksiasitlerin Lewis yapıları şöyledir:



Verilen bir halojen için, asit gücü perhalik asitten hipohalöz asite azalır; bu eğilimin açıklanması Kesim 15.9'da yapılmıştır.

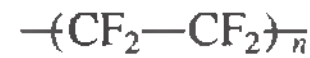
Çizelge 22.5, bazı halojen bileşiklerini göstermektedir. Periyodik asit ( $\text{HIO}_4$ ) saf halde izole edilemediğinden gözlenmez. Onun için,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  formülü periyodik asiti göstermek için kullanılır.

## Halojenlerin Kullanımı

### Flor

Halojen ve bileşiklerinin sanayideki uygulamaları sağlık ve diğer alanlarda yaygındır. Örneğin, diş çürütmesini azaltmak için içme suyuna NaF gibi florürlerden az miktarda eklenerek (kütlece yaklaşık 1 ppm) florür takviyesi yapılır.

En önemli inorganik florürlerden biri, uranyum izotoplarının (U-235 ve U-238) ayrılması için gaz difüzyon işlemlerinde gerekli olan uranyum hekzaflorürdür.  $\text{UF}_6$ . Endüstriyel olarak florür, politetrafloroetilen üretiminde kullanılır ve bu Teflon olarak iyi bilinen bir polimerdir:



Burada  $n$  büyük bir sayıdır. Teflon, elektriksel yalıtkan, yüksek-sıcaklık plastikleri, pişirme kapları gibi alanlarda kullanılır.

### Klor

Klorür insan vücudundaki hücre içi ve hücre dışı sıvılarda temel anyon olduğu için, klor biyolojik bir öneme sahiptir. Klor, yaygın olarak kağıt ve tekstil için endüstriyel bir ağartıcı olarak kullanılır. Olağan ev tipi çamaşır suyu içindeki aktif bileşen sod-

**Çizelge 22.5** Yaygın Halojen Bileşikleri\*

Bileşik	F	Cl	Br	I
Hidrojen halojenür	HF (-1)	HCl (-1)	HBr (-1)	HI (-1)
Oksitler	OF <sub>2</sub> (-1)	Cl <sub>2</sub> O (+1) ClO <sub>2</sub> (+4) Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (+7)	Br <sub>2</sub> O (+1) BrO <sub>2</sub> (+4)	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (+5)
Oksiasitler	HFO (-1)	HClO (+1) HClO <sub>2</sub> (+3) HClO <sub>3</sub> (+5) HClO <sub>4</sub> (+7)	HBrO (+1) HBrO <sub>3</sub> (+5) HBrO <sub>4</sub> (+7)	HIO (+1) HIO <sub>3</sub> (+5) H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> (+7)

\*Parantez içindeki sayı halojenin yükseltgenme basamağını belirtmektedir.



yum hipoklorittir (kütlece yaklaşık yüzde 5) ve soğuk sodyum hidroksit çözeltisi ile klor gazının tepkimesinden elde edilir:



Klor, aynı zamanda suyu arıtmak ve yüzme havuzlarını dezenfekte etmek için kullanılır. Klor suda çözündüğü zaman aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir:



$\text{ClO}^-$  iyonlarının bakterilerin içindeki yaşamı devam ettiren bileşikleri yükseltgeyerek bakterileri öldürdüğü düşünülmektedir.

Karbon tetraklorür ve kloroform gibi klorlanmış metanlar, yararlı organik çözücülerdir. Büyük miktarlarda klor, DDT gibi böcek öldürücü maddelerin üretiminde kullanılır. Bununla birlikte bu yolla çevreye zarar vermeleri açısından, bu bileşiklerin çoğunun kullanımı büyük ölçüde ABD'de sınırlandırılmıştır. Ayrıca klor, poli (vinil klorür) gibi polimerlerin üretiminde de kullanılmaktadır.

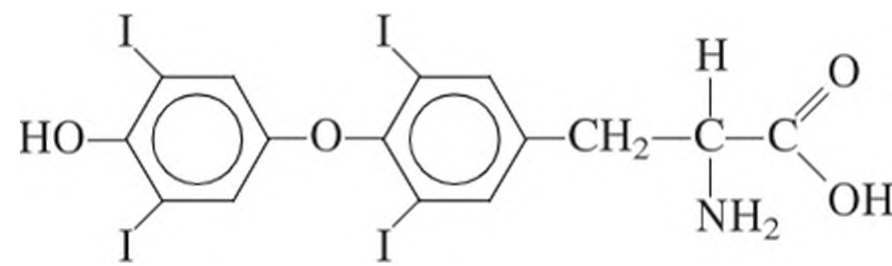
### Brom

Bildiğimiz gibi, brom bileşikleri sadece bazı deniz canlılarında doğal olarak bulunur. Deniz suyundaki bromür derişimi,  $1 \times 10^{-3} M \text{Br}^-$  kadardır. Buna göre, deniz suyu temel brom kaynağıdır. Brom, etilen dibromür ( $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ) eldesinde kullanılır. Etilen dibromür böcek ilacı olarak ve motorlardan kurşun bırıntılarını uzaklaştırmada benzindeki kurşunu tutmak (kurşun ile birleştirmek için) amacıyla kullanılır. Bilimsel çalışmalar, etilen dibromürün çok güçlü bir kanserojen madde olduğunu göstermiştir.

Fotoğraf filmlerde kullanılan gümüş bromürü ( $\text{AgBr}$ ) elde etmek için brom doğrudan gümüş ile birleştirilir.

### İyot

İyot, diğer halojenler gibi çok kullanılmaz. İyodun kütlece yüzde 50'lik alkol çözeltisi, *tentürdiyot* olarak bilinir ve tıpta antiseptik olarak kullanılır. İyot, tiroit hormonu tiroksinin temel bileşenidir:



Diyette iyot eksikliği, tiroit bezinin (guatr olarak bilinir) büyümesine yol açar. Birleşik Devletlerde genellikle yüzde 0,01 KI ya da NaI içeren iyotlu tablet tuzlar satılır. Bu miktar ise, insan vücudunda tiroksin oluşumu için haftada yeterli olan 1 mg iyot için gereğinden daha fazladır.

Anılmaya değer bir diğer iyot bileşiği, gümüş iyodürdür ( $\text{AgI}$ ). Gümüş iyodürdür ışığa maruz kaldığında koyulaşan açık-sarı katı bir maddedir. Bu yöntemle gümüş bromüre benzer. Gümüş iyodür bazen bulut tohumlamada kullanılır ve bu işlem küçük ölçekli yağışı (Şekil 22.20) harekete geçirir. Gümüş iyodür kullanmanın avantajı, çok sayıda çekirdeklerin (yani, buz kristallerinin oluşmasına sebep olan küçük gümüş iyodür tanecikleri) mevcut olmasıdır. Yaklaşık  $10^{15}$  çekirdek, 1 g  $\text{AgI}$ 'den sıcak bir alevde gümüş iyodürün asetondaki çözeltisinin buharlaştırmayla üretilir. Çekirdekler, daha sonra uçaktan bulutların içine dağıtılır.



**Şekil 22.20** Ağır tanecikleri kullanarak bulut tohumlama.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Hidrojen atomları bir proton ve bir elektron içerir ve bunlar en basit atomlardır. Hidrojen, hidrürleri oluşturmak için birçok metal ve ametallerle birleşir; bazı hidrürler iyonik ve bazıları kovalenttir.
2. Hidrojenin üç izotopu vardır:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  (döteryum), ve  $^3\text{H}$  (trityum). Ağır su döteryum içerir.
3. Karbonun önemli inorganik bileşikler karbürlerdir; siyanürlerin çoğu son derece zehirlidir; karbon monoksit de, zehirlidir ve hava kirliliğine neden olur; karbonat ve bikarbonatlar; ve karbon dioksit, metabolizmanın son ürünüdür ve küresel karbon döngüsünün bir bileşenidir.
4. Elementel azot,  $\text{N}_2$ , üçlü bağ içerir ve çok kararlıdır.  $-3$  ile  $+5$  arasında yükseltgenme basamaklarına sahip olan azotlu bileşikler, azot ve hidrojen ve/veya oksijen atomları arasında oluşur. Amonyak,  $\text{NH}_3$ , yaygın olarak gübrelere kullanılır.
5. Beyaz fosfor,  $\text{P}_4$ , çok zehirli, çok reaktif ve yanıcıdır; polimerik kırmızı fosfor,  $(\text{P}_4)_n$ , daha kararlıdır. Fosfor,  $+3$  ve  $+5$  yükseltgenme basamaklarında oksitler ve halojenürler ve birkaç oksoasitler oluşturur. Fosfatlar en önemli fosfor bileşikleridir.
6. Elementel oksijen,  $\text{O}_2$ , paramanyetik ve iki ortaklanmamış elektron çifti içerir. Oksijen, ozon ( $\text{O}_3$ ), oksitler ( $\text{O}^{2-}$ ), peroksitler ( $\text{O}_2^{2-}$ ) ve süperoksitleri ( $\text{O}_2^-$ ) oluşturur. Yerkabuğunda en çok bulunan element olan oksijen, yeryüzündeki yaşam için gereklidir.
7. Kükürt, Frasch yöntemiyle erimiş bir sıvı olarak yerkabuğundan çıkarılır. Kükürdün çeşitli allotropları vardır ve bileşiklerinde yükseltgenme basamakları değişkendir.
8. Sülfürik asit kimya sanayinin temel taşıdır; kükürttan, kükürt dioksit ve kükürt trioksit yoluyla kontak yöntemi ile elde edilir.
9. Halojenler, zehirlidir ve sadece diğer elementlerle oluşturdukları bileşiklerinde bulunan reaktif elementlerdir. Flor ve klor kuvvetli yükseltgendir ve elektrolizle elde edilirler.
10. Halojenlerin etkinliği, zehirli özelliği ve yükseltgeme yeteneği flordan iyota gittikçe azalır. Halojenlerin tümü ikili asitler ( $\text{HX}$ ) ve bir dizi oksoasitler oluşturur.

## Anahtar Kelimeler

Hidrojenleme, s. 963  
Karbür, s. 966

Katenleşme s. 965  
Klor-alkali işlemi, s. 986

Siyanür, s. 966



## Sorular ve Problemler

### Ametallerin Genel Özellikleri

#### Tarama Soruları

- 22.1 Şekil 22.1'e başvurmadan, aşağıdaki her bir elementin metal, metalloid ya da ametal olup olmadığını söyleyiniz: (a) Cs, (b) Ge, (c) I, (d) Kr, (e) W, (f) Ga, (g) Te, (h) Bi.
- 22.2 Bir ametalden bir metali ayırt eden iki kimyasal ve iki fiziksel özelliği listeleyiniz.
- 22.3 Klor ( $\text{Cl}_2$ ) ve magnezyumun fiziksel ve kimyasal özelliklerini listeleyiniz. Birinin bir metal ve diğerinin de bir ametal olduğunu düşünerek farkları yorumlayınız.
- 22.4 Karbon genellikle ametal olarak sınıflandırılır. Ancak, "kurşun" kalemde kullanılan grafit elektriği iletir. Bir kaleme bakınız ve grafitin iki ametal özelliğini belirtiniz.

### Hidrojen

#### Tarama Soruları

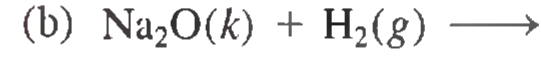
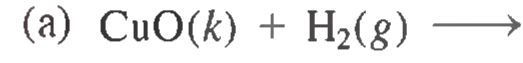
- 22.5 Hidrojen periyodik çizelgede neden özel bir konuma sahiptir, açıklayınız.
- 22.6 Hidrojenin eldesi için iki laboratuvar ve iki endüstriyel yöntem açıklayınız.
- 22.7 Hidrojen, bileşiklerinde üç tür bağ sergiler. Birer örnek vererek bağ türlerini tanımlayınız.
- 22.8 İnterstisyel hidrür nedir?
- 22.9 (a) Bir iyonik hidrür ve (b) bir kovalent hidrür adı veriniz. Her iki durumda da bileşiğin yapısını ve eldesini belirtiniz.
- 22.10 "Hidrojen ekonomisi" nedir, tanımlayınız.

#### Problemler

- 22.11 Atom numarası 17 ve 20 olan elementler, hidrojen ile bileşikler oluştururlar. Bu iki bileşiğin formülünü yazınız ve sudaki kimyasal davranışlarını karşılaştırınız.
- 22.12** Hidrojenin (a) yükseltgen ve (b) indirgen olmasına birer örnek veriniz.
- 22.13 Na, Ca, C, N, O, Cl elementleri hidrürlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırınız.
- 22.14** Neon gazından hidrojeni ayırmak için fiziksel bir yöntem öneriniz.
- 22.15  $\text{CaH}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  arasındaki tepkimeyi gösteren denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.  $20^\circ\text{C}$  ve  $746\text{ mmHg}$ 'de  $26,4\text{ L}$   $\text{H}_2$  gazı elde etmek için kaç gram  $\text{CaH}_2$  gereklidir?
- 22.16**  $25^\circ\text{C}$  ve  $0,90\text{ atm}$ 'de  $2,0\text{ L}$   $\text{D}_2$  elde etmek için, kaç kilogram su işlenme tabi tutulmalıdır? Döteryumun

yüzde bolluğunun  $0,015$  ve geri kazanma yüzdesinin ise  $80$  olduğunu varsayınız.

- 22.17 Aşağıdaki tepkimelerin ürünlerini yazınız:



- 22.18** Başlangıç maddesi olarak  $\text{H}_2$ 'den (a)  $\text{HCl}$ , (b)  $\text{NH}_3$ , (c)  $\text{LiOH}$  bileşiklerini nasıl elde edersiniz, açıklayınız.

### Karbon

#### Tarama Soruları

- 22.19 Karbür ve siyanüre birer örnek veriniz.
- 22.20 Siyanür iyonları metalurjide nasıl kullanılır?
- 22.21 Karbon monoksit ve karbon dioksit eldesini ve özelliklerini kısaca açıklayınız.
- 22.22 Kömür nedir?
- 22.23 Kömürün gazlaştırılması ne anlama gelmektedir, açıklayınız.
- 22.24  $\text{CO}$  ve  $\text{CO}_2$  arasındaki iki kimyasal farkı belirtiniz.

#### Problemler

- 22.25 s. 707'de gösterildiği gibi, Lewis asit-baz tanımını kullanarak  $\text{CO}_2$  ve  $\text{OH}^-$  arasında gerçekleşen bir tepkime yazınız.
- 22.26**  $\text{C}_2^{2-}$  iyonunun Lewis yapısını çizin.
- 22.27 Aşağıdaki eşitlikleri denkleştiriniz:
- (a)  $\text{Be}_2\text{C}(k) + \text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow$
- (b)  $\text{CaC}_2(k) + \text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow$
- 22.28**  $\text{CaCO}_3$ 'ün aksine ısıtıldığında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , kolayca  $\text{CO}_2$  vermez. Diğer taraftan  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vermek üzere ısıl bozunmaya uğrar. (a) Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. (b) Tepkimeden  $\text{CO}_2$  çıktığını nasıl test edersiniz? [*İpucu:* bu gazı kireç suyu (sulu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi) ile muamele ediniz.]
- 22.29 İki çözelti A ve B olarak etiketlenmiştir. A çözeltisi,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve B çözeltisi  $\text{NaHCO}_3$  içermektedir. Bir  $\text{MgCl}_2$  çözeltiniz varsa bu iki çözelti arasındaki farkı nasıl anlatabilirsiniz. (*İpucu:*  $\text{MgCO}_3$  ve  $\text{MgHCO}_3$ 'ün çözünürlüklerini bilmeniz gerekir.)
- 22.30** Magnezyum klorür, sodyum bikarbonat içeren bir çözeltide çözünür. Isıtıldığında, beyaz bir çökelek oluşur. Bu çökmenin nedenini açıklayınız.
- 22.31 Birkaç damla derişik amonyak, beyaz çökelek vermek üzere sodyum bikarbonat çözeltisine damlatılmaktadır. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.
- 22.32** Sodyum hidroksit nem çekicidir, yani atmosfere maruz bırakıldığında havadaki nemi absorplar. Bir

- öğrenci saat camına bir tablet NaOH koyduğunda, bir kaç gün sonra tabletin beyaz bir katı ile örtüldüğünü görür. Bu katı nedir? (*İpucu:* Hava CO<sub>2</sub> içerir.)
- 22.33 Bir parça kırmızı-sıcak magnezyum şeridi CO<sub>2</sub> atmosferinde yanmaya devam etmektedir. CO<sub>2</sub> yanmayı desteklemediğine göre olayı açıklayınız.
- 22.34 Karbon monoksit, azotla (N<sub>2</sub>) izoelektronik midir?

### Azot ve Fosfor

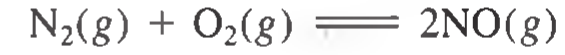
#### Tarama Soruları

- 22.35 Azot gazının laboratuvarında ve endüstride elde edilmesini anlatınız.
- 22.36 Azot sabitleme ne anlama gelmektedir? Endüstriyel ölçekte azot sabitleme için bir yöntem açıklayınız.
- 22.37 Fosforun endüstriyel eldesini açıklayınız.
- 22.38 Neden P<sub>4</sub> moleküllü kararsızdır?

#### Problemler

- 22.39 Azot, (a) kırmızı-sıcak bakır (II) oksitini üzerinden amonyak geçirilerek ve (b) amonyum dikromatın ısıtılmasıyla elde edilebilir. [ürünlerden biri Cr (III) oksittir]. Her bir elde için denkleştirilmiş eşitlik yazınız.
- 22.40 (a) Sodyum nitratı ısıtarak (b) karbon ile sodyum nitratı ısıtarak, sodyum nitrit eldesi için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız.
- 22.41 Sodyum amit (NaNH<sub>2</sub>), sodyum hidroksit ve amonyak vermek üzere su ile tepkimeye girer. Bu tepkimeyi bir Brønsted asit-baz tepkimesi olarak açıklayınız.
- 22.42 Karbon dioksit ve amonyaktan ürenin, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, oluşumu için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. Maksimum verimde üre elde etmek için tepkime yüksek ya da düşük basınçta mı gerçekleştirilmelidir?
- 22.43 Bazı çiftçiler, daha iyi bir ürün üretmede yıldırımın yardımcı olduğunu düşünürler. Bu inancın bilimsel temeli nedir?
- 22.44 620 K'de, amonyum klorürün buhar yoğunluğu, aynı sıcaklık ve basınç şartları altında hidrojene (H<sub>2</sub>) göre, 14.5'dir. Ancak, formül kütlelerine göre buhar yoğunluğu 26.8 olmalıdır. Bu çelişkiyi nasıl açıklarsınız?
- 22.45 Niçin nitroz asit hem yükseltgen ve hem de indirgen olarak davranır, birer örnek vererek açıklayınız.
- 22.46 Nitrik asit indirgendir, ancak yükseltgenemez, nedenini açıklayınız.
- 22.47 Takip eden işlemlerin her biri için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız: (a) Amonyum nitratın ısıtılması ile nitroz oksit oluşumu. (b) Potasyum nitratın ısıtılması ile potasyum nitrit ve oksijen gazı oluşumu. (c) Kurşun nitratın ısıtılması ile kurşun (II) oksit, azot dioksit (NO<sub>2</sub>) ve oksijen gazı oluşumu.

- 22.48 Normal koşullarda, nitrik asitin çinko ile tepkimesi hidrojen gazı vermez, niçin açıklayınız.
- 22.49 Potasyum nitrit, potasyum nitrat ve karbon karışımının ısıtılması ile elde edilebilir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. 57.0 g KNO<sub>3</sub> ile aşırı karbonun ısıtılması sonucunda oluşan KNO<sub>2</sub>'in kuramsal verimini hesaplayınız.
- 22.50 VSEPR yöntemi ile N<sub>2</sub>O'nin geometrisini bulunuz ve molekülün rezonans yapılarını çiziniz (*İpucu:* Atomlar NNO sırasındadır).
- 22.51 Aşağıdaki tepkimeyi gözönüne alınız.



- 298 K'de tepkimenin  $\Delta G^\circ$  değeri 173.4 kJ/mol olarak verilmektedir. (a) NO'nin standart oluşum serbest enerjini. (b) tepkime için  $K_p$ 'yi ve (c) tepkime için  $K_c$ 'yi hesaplayınız.
- 22.52 Ek 3'deki bilgilerden, 25°C'de NO'nun (nitrik asit üretiminde ilk basamak olan) sentezi için  $\Delta H^\circ$  değerini hesaplayınız:



- 22.53 Niçin iki N atomu, ikili ya da üçlü bağ yapabilirken iki P atomu sadece tekli bağ yapabilmektedir, açıklayınız.
- 22.54 1.645 g beyaz fosfor, 75.5 g CS<sub>2</sub>'de çözüldüğünde çözelti 46,709°C'de kaynamaktadır, oysa saf CS<sub>2</sub>, 46,300°C'de kaynar. Molal kaynama-noktası yükselmesi sabiti CS<sub>2</sub> için 2.34°C/m'dir. Beyaz fosforun mol kütlelerini hesaplayınız ve molekül formülünü bulunuz.
- 22.55 Elementel fosfordan, P<sub>4</sub>, başlayarak fosforik asiti nasıl elde edersiniz, gösteriniz.
- 22.56 Diazot pentaoksit, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ile HNO<sub>3</sub> tepkimesinden elde edilir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız. 79.4 g P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aşırı HNO<sub>3</sub> ile tepkimeye girerse N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in kuramsal verimi nedir? (*İpucu:* HPO<sub>3</sub> ürünlerden biridir.)
- 22.57 Neden, (a) NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>'den daha baziktir. (b) NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>'den daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. (c) PCl<sub>5</sub> bileşiği vardır fakat NCl<sub>5</sub> yoktur. (d) N<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>'den daha inerttir, açıklayınız.
- 22.58 PH<sub>4</sub> iyonunda, fosfor ne tür melezleşme yapar?

### Oksijen ve Kükürt

#### Tarama Soruları

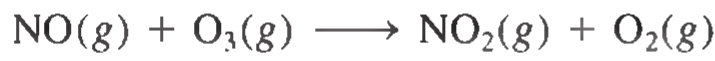
- 22.59 O<sub>2</sub>'nin endüstride ve laboratuvarında elde edilmesini birer yöntemle anlatınız.
- 22.60 Bilinen çeşitli oksit türlerini yazınız ve her birine ikişer örnek veriniz.
- 22.61 Hidrojen peroksit, sülfürik asit ile baryum peroksitin tepkimesinden elde edilebilir. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.



- 22.62 Kükürt eldesinde Frasch yöntemini açıklayınız.  
 22.63 Sülfürik asit üretiminde kontak yöntemini açıklayınız.  
 22.64 Laboratuvarda hidrojen sülfür nasıl elde edilir?

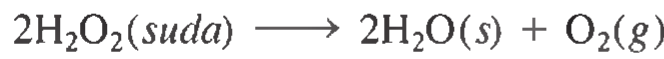
### Problemler

- 22.65  $O_2$ ,  $O_2^-$  ve  $O_2^{2-}$  için moleküler orbital enerji diagramlarını çiziniz.  
 22.66 Stratosferde nitrik oksit tarafından ozonun tüketilmesindeki basamaklardan biri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



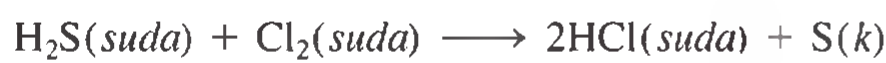
Ek- 3'deki verilerden yararlanarak, bu tepkime için 25°C'de  $\Delta G^\circ$ ,  $K_p$  ve  $K_d$  değerlerini hesaplayınız.

- 22.67 Hidrojen peroksit kararsızdır ve kolayca bozunur:



Bu tepkime ısı, ışık ya da katalizör tarafından hızlanır. (a) Niçin hidrojen peroksit eczanelerde koyu renkli şişelerde satılır, açıklayınız. (b) Derişik sulu hidrojen peroksit çözeltileri kütlece yüzde olarak tanımlanır. Hidrojen peroksitin bozunmasıyla 15.0 g yüzde 7.50'lük hidrojen peroksit çözeltisinden STP'de kaç litre oksijen gazı oluşur?

- 22.68 HFO'da O ve F'un yükseltgenme basamakları nedir?  
 22.69 Oksijen,  $O_2$ 'de ikili bağ oluşturur, ancak kükürt  $S_8$ 'de tekli bağ oluşturur. Açıklayınız.  
 22.70 2008'de Birleşmiş Devletler'de yaklaşık 48 milyon ton sülfürik asit üretilmiştir. Belirtilen miktarda sülfürik asit üretmek için gerekli kükürt miktarını (gram ve mol olarak) hesaplayınız.  
 22.71 Sülfürik asit su-çekici bir maddedir. Sülfürik asit ve aşağıdaki bileşikler arasındaki tepkimeler için denkleştirilmiş eşitlikler yazınız: (a)  $HCOOH$ , (b)  $H_3PO_4$ , (c)  $HNO_3$ , (d)  $HClO_3$ . (İpucu: Sülfürik asit su-çekme işleminde parçalanmaz.)  
 22.72 Bir elektrik santrali tarafından yayılan 50.6 g  $SO_2$  ile kaç gram  $CaCO_3$  tepkimeye girer?  
 22.73  $SF_6$  bileşiği vardır, fakat  $OF_6$  yoktur. Açıklayınız.  
 22.74 Niçin  $SCl_6$ ,  $SBr_6$  ve  $SI_6$  elde edilemez, açıklayınız.  
 22.75  $H_2O$  ve  $H_2S$ 'in fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırınız.  
 22.76 Hidrojen sülfür içeren suyun kötü kokusu klor gazı tarafından uzaklaştırılabilir. Tepkime:



Suya karışan hidrojen sülfür miktarı kütlece 22 ppm ise  $2.0 \times 10^2$  galon sudan, tüm  $H_2S$ 'i uzaklaştırmak için gerekli  $Cl_2$  (gram olarak) miktarını hesaplayınız. (1 gallon = 3,785 L.)

- 22.77 Sülfürik asitin yükseltgen olarak davrandığı iki tepkime tanımlayınız.

- 22.78 Derişik sülfürik asit, sodyum iyodür ile moleküler iyot, hidrojen sülfür ve sodyum hidrojen sülfat oluşturmak üzere tepkimeye girer. Bu tepkime için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız.

### Halojenler

#### Tarama Soruları

- 22.79 Her bir halojenin eldesi için endüstriyel bir yöntem veriniz.  
 22.80 Halojenlerin başlıca kullanım alanlarını yazınız.

### Problemler

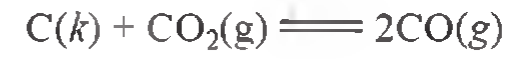
- 22.81 Metal klorürler birçok yolla hazırlanabilir: (a) metal ve moleküler klorun doğrudan birleştirilmesi ile, (b) metal ve hidroklorik asit arasındaki tepkime ile, (c) asit-baz nötralleşmesi ile, (d) metal karbonatın hidroklorik asit ile muamelesi ile, (e) çöktürme tepkimeleri ile. Her bir hazırlanış için birer örnek veriniz.  
 22.82 Sülfürik asit, hidroklorik asitten daha zayıf bir asittir. Sodyum klorüre derişik sülfürik asit katıldığında, hala hidrojen klorür uzaklaşır. Açıklayınız.  
 22.83 Klor, brom ve iyodun (a) hidrojenle etkileşimde (b) gümüş tuzlarının oluşumunda (c) yükseltgeyici reaktifler olarak (d) sodyum hidroksit ile etkileşimde neden farklı davranışlar sergilediklerini gösteriniz. (e) Flor hangi açıdan tipik bir halojen değildir?  
 22.84 375-galon bir tank,  $Br^-$  iyonları şeklinde 167 g brom içeren su ile doludur. 1.00 atm ve 20°C'de kaç litre  $Cl_2$  gazı, bromür iyonunu moleküler broma yükseltger?  
 22.85 (a)  $(HF)_2$  ve (b)  $HF_2^-$  yapılarını çiziniz.  
 22.86 Hidrojen florür, sodyum florür ile sülfürik asitin tepkimesinden hazırlanabilir. Niçin hidrojen bromür, aynı asitle sodyum bromürden hazırlanamaz, açıklayınız.  
 22.87 Sulu bakır (II) sülfat çözeltisi mavidir. Sulu potasyum florür,  $CuSO_4$  çözeltisine katıldığında, yeşil çökelek oluşur. Sulu potasyum klorür çözeltisi katılırsa, bu durumda çok açık yeşil çözelti oluşur. Her bir durumda ne olduğunu açıklayınız.  
 22.88 15°C ve 760 mmHg'de 2.00 L kuru klor gazı ( $Cl_2$ ) potasyum bromür çözeltisi tarafından absorplandığında oluşan brom ( $Br_2$ ) buhar hacmi nedir?  
 22.89 VSEPR metodunu kullanarak, verilen şu türlerin geometrilerini bulunuz: (a)  $I_3^-$ , (b)  $SiCl_4$ , (c)  $PF_5$ , (d)  $SF_4$ .

- 22.90** İyot pentaoksit,  $I_2O_5$ , bazen havadan karbon monoksitin uzaklaştırılmasında kullanılır ve ürün olarak karbon dioksit ve iyot oluşur. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız ve indirgenen ve yükseltgenen türleri belirleyiniz.

### Ek Problemler

- 22.91 Verilen şu tepkimelerin herbiri için denkleştirilmiş bir eşitlik yazınız: (a) Fosforöz asitin ısıtılması, fosforik asit ve fosfini verir ( $PH_3$ ). (b) Lityum karbür hidroklorik asit ile tepkimeye girerek lityum klorür ve metan verir. (c) Sulu  $HNO_2$  çözeltisinden HI katabarcıkları geçirildiğinde moleküler iyot ve nitrik oksit oluşur. (d) Hidrojen sülfür klorla yükseltgendiğinde  $HCl$  ve  $SCl_2$  verir.
- 22.92** (a) Verilen şu bileşiklerden hangisi en yüksek iyonik karektere sahiptir?  $PCl_5$ ,  $SiCl_4$ ,  $CCl_4$ ,  $BCl_3$ . (b) Verilen şu iyonlardan hangisi en küçük iyon çapına sahiptir?  $F^-$ ,  $C^{4-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ . (c) Verilen şu atomlardan hangisi en yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptir?  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ . (d) Verilen şu oksitlerden hangisi en asidik?  $H_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $CO_2$ .
- 22.93  $N_2O$  ve  $O_2$ , her ikisi de yanmayı destekler. İki gaz arasındaki farkı göstermek için bir fiziksel ve bir de kimyasal test öneriniz.
- 22.94** Aşağıdaki tepkimede yükseltgenme basamağındaki değişim nedir?
- $$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$
- 22.95 Molekül orbital kuramını kullanarak  $C_2^{3-}$  iyonundaki bağlanmayı gösteriniz.
- 22.96** Döteryum oksitten, ( $D_2O$ ), başlayarak: (a)  $NaOD$ , (b)  $DCl$ , (c)  $ND_3$ , (d)  $C_2D_2$ , (e)  $CD_4$ , (f)  $D_2SO_4$ 'ü nasıl hazırlarsınız, gösteriniz.
- 22.97 Katı  $PCl_5$ ,  $[PCl_4^+][PCl_6^-]$  şeklinde bulunur. Bu iyonların Lewis yapılarını çizin. P atomlarının melezleşme durumunu gösteriniz.
- 22.98** Frasch işlemini düşünettiniz. (a) Suyu buharlaştırmadan  $100^\circ C$ 'nin üzerinde suyu ısıtmak nasıl mümkündür? (b) Dış borudan aşağıya su niçin gönderilir? (c) Madeni kazıp, kükürdü çıkartarak elde etmek neden tehlikeli olur?
- 22.99 Grup 7A'nın son üyesi ve radyoaktif bir element olan astatinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirtiniz.

- 22.100** Saatlerde kullanılan yağlayıcı maddeler genellikle uzun-zincirli hidrokarbonlardan oluşur. Hava tarafından yükseltgenirse, yağlayıcıların etkinliği bozulur ve katı polimerler oluşur. Yükseltgenmede ilk basamaklardan birisi, hidrojen atomunun uzaklaştığı (hidrojen soyutlama) basamak olarak bilinir. Aktif kısımdaki hidrojenler, döteryum atomları ile değiştirilirse toplam yükseltgenme hızı düşer. Niçin? (*İpucu*: Kinetik izotop etkisini düşünettiniz.)
- 22.101 Buzlu ampül nasıldır? (*İpucu*: Hidroflorik asitin silisyum dioksitten yapılan cam ile etkileşmesini düşünettiniz.)
- 22.102** Yaşam, çevreye uyum sağlayarak gelişir. Bu bağlamda, niçin hayatta kalmak için doğada çok bulunan azot yerine daha fazla oksijene ihtiyaç duyulmaktadır, açıklayınız.
- 22.103 Bölüm 3'de belirtildiği gibi amonyum nitrat dünyada en çok kullanılan azot içerikli gübredir. Başlangıç maddesi olarak sadece hava ve su ile, herhangi bir araç gereç veya katalizör verilmeden, amonyum nitratı nasıl elde edersiniz, açıklayınız. Şartlarınıza göre her basamakta verimi nasıl artırabileceğinizi belirtiniz.
- 22.104** Kesim 21.2'de gördüğümüz gibi demir oksitin indirgenmesi, indirgen olarak karbon monoksitin kullanılmasıyla başarılmaktadır. Yüksek fırında kok ile başladığında aşağıdaki denge demirin özütlenmesinde önemli bir rol oynar:



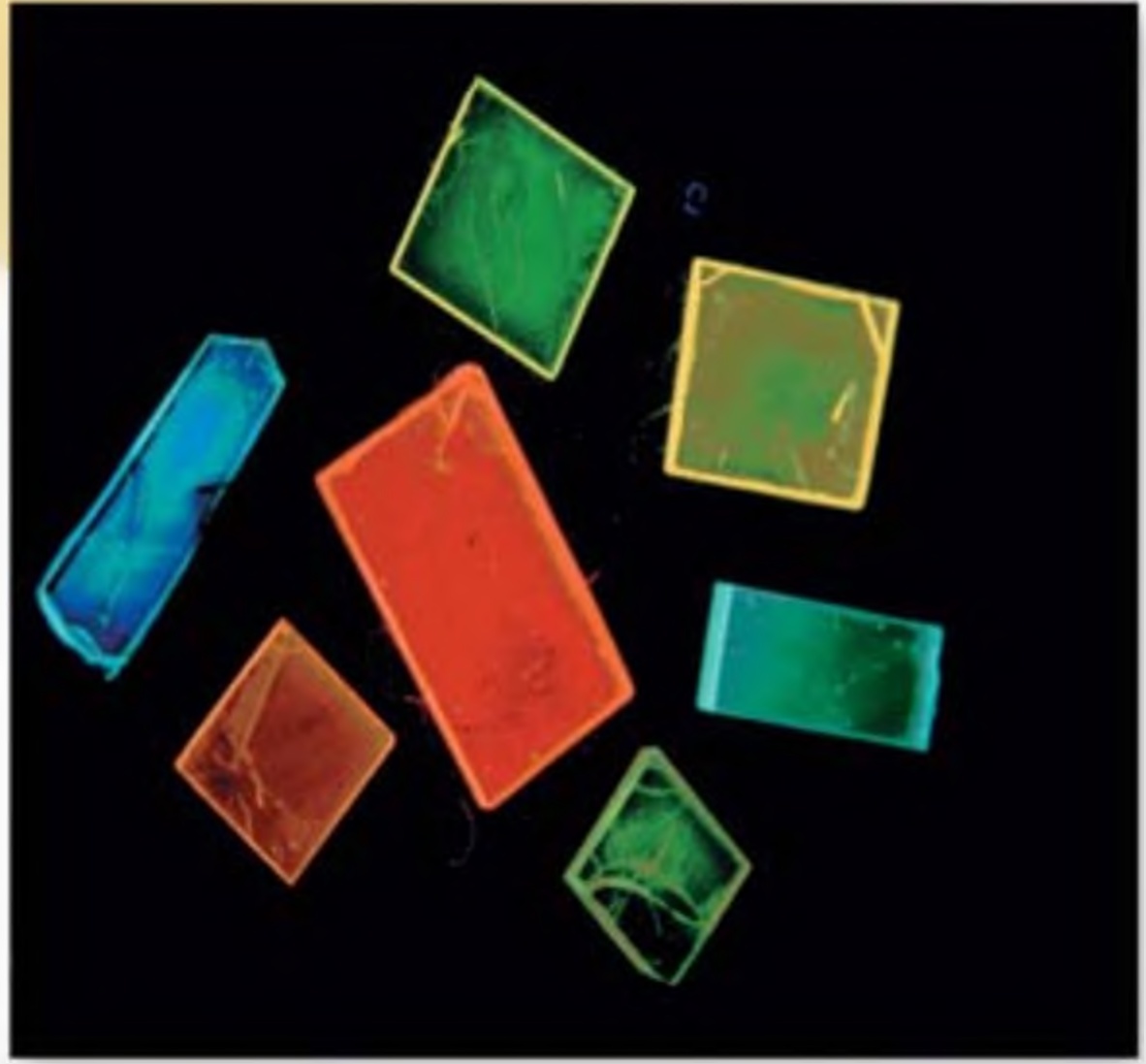
Ek 3'deki verileri kullanarak  $25^\circ C$  ve  $1000^\circ C$ 'deki denge sabitini hesaplayınız.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ 'nin sıcaklıktan bağımsız olduğunu kabul ediniz.

- 22.105 İdeal davrandığını kabul ederek, normal kaynama noktasında ( $19.5^\circ C$ )  $HF$  gazının yoğunluğunu hesaplayınız. Deneysel olarak aynı şartlar altında ölçülen yoğunluk  $3.10 \text{ g/L}$ 'dir. Hesapladığımız değer ile deneysel sonuç arasındaki uyumsuzluğu açıklayınız.
- 22.106**  $10.0 \text{ g}$  beyaz fosfor örneği, aşırı oksijen ile yakılmıştır.  $500 \text{ mL}$  çözelti hazırlamak için bu ürün yeteri kadar suda çözölmüştür.  $25^\circ C$ 'de çözeltinin pH'sını hesaplayınız.



# Bölüm 23

## Geçiş Metalleri Kimyası ve Koordinasyon Bileşikleri



$\text{Al}_2\text{O}_3$  içerisine aşılanmış bakır iyonları UV ışınları ile uyarıldığında görünür bölgede ışın yayarlar. Az miktarda başka elementler ilavesiyle, yayılan ışığın rengi değiştirilebilir.

### Bölüm Başlıkları

- 23.1 Geçiş Metallerinin Özellikleri
- 23.2 Demir ve Bakır Kimyası
- 23.3 Koordinasyon Bileşikleri
- 23.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı
- 23.5 Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma: Kristal Alan Kuramı
- 23.6 Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri
- 23.7 Koordinasyon Bileşiklerinin Uygulamaları

### Toplu Bakış

- Elektron dağılımlarına ve yükseltgenme basamaklarına odaklanarak öncelikle geçiş metallerinin genel özelliklerini inceleyeceğiz. (23.1)
- Ardından tipik iki geçiş metali olan demir ve bakır kimyasını inceleyeceğiz (23.2)
- Daha sonra ligantların yapısına bağlı olarak koordinasyon bileşiklerinin genel özelliklerini, bu bileşiklerin adlandırılmalarını da kapsayacak şekilde inceleyeceğiz. (23.3)
- Koordinasyon bileşiklerinin geometrik ve/veya optik izomerlerinin oluşmasına neden olan yapıları göreceğiz. Optik izomerleri incelemek için polarimetrenin nasıl kullanıldığını öğreneceğiz. (23.4)
- Kristal alan kuramının sekizyüzlü, dörtyüzlü ve kare düzlem komplekslerinin renk ve manyetik özelliklerini başarılı bir şekilde açıklayabileceğini öğreneceğiz. (23.5)
- Koordinasyon bileşiklerinin reaktivitelerini inceleyeceğiz ve onların ligand yer değiştirme tepkimelerine göre kararsız veya inert olarak sınıflandırılacaklarını göreceğiz. (23.6)
- Bu bölümde koordinasyon bileşiklerinin çeşitli uygulamaları da tartışılacaktır. (23.7)

**P**eriyodik çizelgede  $d$  ve  $f$  altkabuklarının adım adım dolduğu element serileri, geçiş elementleri olarak adlandırılır. Yaklaşık 50 geçiş elementi vardır ve bunlar geniş bir aralıkta değişen çok ilgi çekici özelliklere sahiptirler. Her geçiş elementinin bir tek ilginç özelliğini sunmak bile bu kitabın kapsamının dışına çıkılmasını gerektirir. Bundan dolayı konuyu dolmamış  $d$  altkabuğuna sahip geçiş elementlerinin incelenmesi ile sınırlayacağız ve bunların en tanınmış özellikleri olan-kompleks iyon verme yatkınlıklarını- inceleyeceğiz.

## 23.1 Geçiş Metallerinin Özellikleri

Geçiş metallerinin tipik özelliği, tam dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahip olmaları veya kolayca tam dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahip iyonlar vermeleridir (Şekil 23.1). (2B Grubu metalleri—Zn, Cd ve Hg—bazen geçiş metalleri olarak adlandırılrsa da gerçekte yukarıdaki karakteristik elektron dağılımına sahip olmadıklarından, bu sınıfa girmezler.) Geçiş metalleri tam dolu olmayan  $d$  orbitalleri nedeniyle; ayırt edici renklilik, paramanyetik bileşikler verme, katalitik etki gösterme ve özellikle de kompleks iyon oluşturma gibi bir çok önemli özelliğe sahiptirler. Bu bölümde, en çok bilinen geçiş metalleri olan skandiyumdan bakıra kadar, birinci sıra geçiş metalleri üzerinde durulacaktır. Çizelge 23.1'de geçiş metallerinin bazı özellikleri sıralanmıştır.

Bilindiği gibi, bir periyot boyunca soldan sağa doğru atom numaraları artar. Elektronlar en dış kabuğa eklenir ve protonların eklenmesi nedeniyle çekirdek yükü artar. Üçüncü periyot elementlerinde—sodyumdan argona—en dıştaki elektronlar artan çekirdek yüküne karşı bu değeri zayıfça perdelerler. Böylece atom yarıçapları sodyumdan argona doğru hızla azalır. Elektronegatiflikleri ve iyonlaşma enerjileri düzgün bir şekilde artar (bak. Şekil 8.5, 8.11 ve 9.5).

Geçiş metalleri için bu eğilimler farklıdır. Çizelge 23.1 incelendiğinde, beklendiği gibi çekirdek yükünün skandiyumdan bakıra doğru arttığı, ancak elektronların daha içteki  $3d$  alt kabuğuna eklendiği görülmektedir.  $3d$  elektronları,  $4s$  elektronlarını artan çekirdek yüküne karşı perdeler. Bu perdeleme etkisi dış kabuk elektronlarının birbirini perdeleme etkisinden biraz daha fazladır. Böylece atom yarıçaplarının azalma hızı yavaşlar. Aynı nedenle, elektronegatiflik ve iyonlaşma enerjileri de, sodyumdan argona doğru olan artma hızı ile karşılaştırıldığında, skandiyumdan bakıra çok düşük bir hızla artar.

1 1A																	18 8A
1 H	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

**Şekil 23.1** Geçiş metalleri (mavi kareler). 2B Grubu elementleri (Zn, Cd, Hg) bazı kimyacılar tarafından geçiş metalleri olarak tanımlanmalarına karşın, metallerin kendileri de, iyonları da tam dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahip değildir.



**Çizelge 23.1** Birinci-Sıra Geçiş Metallerinin Elektron Dağılımları ve Diğer Özellikleri

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Elektron dağılımı									
M	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$
$M^{2+}$	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
$M^{3+}$	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
Elektronegatiflik	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)									
Birinci	631	658	650	652	717	759	760	736	745
İkinci	1235	1309	1413	1591	1509	1561	1645	1751	1958
Üçüncü	2389	2650	2828	2986	3250	2956	3231	3393	3578
Yarıçap (pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
$M^{2+}$	—	90	88	85	91	82	82	78	72
$M^{3+}$	83	68	74	64	66	67	64	—	—
Standart indirgenme potansiyeli (V)*	-2,08	-1,63	-1,2	-0,74	-1,18	-0,44	-0,28	-0,25	0,34

\*Yarı tepkime:  $M^{2+}(\text{suda}) + 2e^- \longrightarrow M(k)$  (Sc ve Cr hariç, iyonlar sırasıyla  $Sc^{3+}$  ve  $Cr^{3+}$ ).

Geçiş metalleri alkali ve toprak alkali metallerden daha az elektropozitif (veya daha elektronegatif) olmalarına karşın, standart indirgenme potansiyelleri hepsinin(bakır hariç) hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerle hidrojen gazı oluşturmaları gerektiğini göstermektedir. Halbuki, geçiş metallerinin çoğu asitlerle tepkime vermez veya çok yavaş verir. Bu durum koruyucu bir oksit tabakasının oluşmasındandır. Krom buna bir örnektir: oldukça negatif standart indirgenme potansiyeline karşın, yüzeyinin krom(III) oksit( $Cr_2O_3$ ) ile kaplanması nedeniyle kimyasal olarak tamamıyla inerttir. Bu nedenle krom, diğer metallerin üzerine koruyucu ve korozyonu engelleyici olarak kaplanır. Araba tamponları ve metal aksesuarlarında krom kaplama, işlevsel amaçlı olduğu kadar dekoratif olarak da uygundur.

### Genel Fiziksel Özellikler

Geçiş metallerinin çoğu, her bir atomun koordinasyon sayısının 12 olduğu, sık istiflenmiş yapıya sahiptir (bak. Şekil 11.29). Ayrıca bu elementlerin atom yarıçapları da oldukça küçüktür. Bu iki etkinin birleşmesi güçlü metalik bağlar oluşması ile sonuçlanır. Bundan dolayı geçiş metallerinin yoğunlukları, erime ve kaynama noktaları daha yüksektir. Erime ve buharlaşma ısıları da Grup 1A, 2A, ve 2B metallerinden yüksektir (Çizelge 23.2).

### Elektron Dağılımları

Birinci sıra geçiş metallerinin elektron dağılımları Kesim 7.9'da incelenmişti. Kalsiyum  $[Ar]4s^2$  elektron dağılımına sahiptir. Skandiyumdan bakıra doğru gidildikçe elektronlar  $3d$  orbitallerine eklenir. Bundan dolayı skandiyumun elektron dağılımı  $4s^2 3d^1$ , titanyumun  $4s^2 3d^2$  dir ve bu şekilde devam eder. Krom ve bakır iki istisnadır, elektron dağılımları sırasıyla  $4s^1 3d^5$  ve  $4s^1 3d^{10}$  şeklindedir. Bu düzensizlik yarı dolu ve tam dolu  $3d$  alt kabuğunun ekstra kararlılığının sonucudur.

**Çizelge 23.2** K'dan Zn'ya Elementlerin Fiziksel Özellikleri

Birinci sıra geçiş metalleri kation oluştururken, elektronlar önce 4s sonra da 3d orbitallerinden ayrılır (bu nőtür atomlarda orbitallerin dolduruluş sırasının tersidir). Örneğın Fe<sup>2+</sup> nın elektron dağılımı 4s<sup>2</sup>3d<sup>4</sup> değıl 3d<sup>6</sup> dır.

### *Kavramların Değerlendirilmesi*

## Yükseltgenme Basamakları

Geçiş metali için en yüksek yükseltgenme basamağı +7 olup mangana ( $4s^2 3d^5$ ) aittir. Mn'in sağında bulunan elementlerin (Fe'den Cu'a) yükseltgenme basamağı daha düşüktür. Geçiş metalleri en yüksek yükseltgenme basamağını, genellikle oksijen ve flor gibi elektronegatifliği büyük olan elementlerle verdikleri bileşiklerde gösterirler. Bunlara örnek olarak  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$  ve  $Mn_2O_7$  verilebilir.

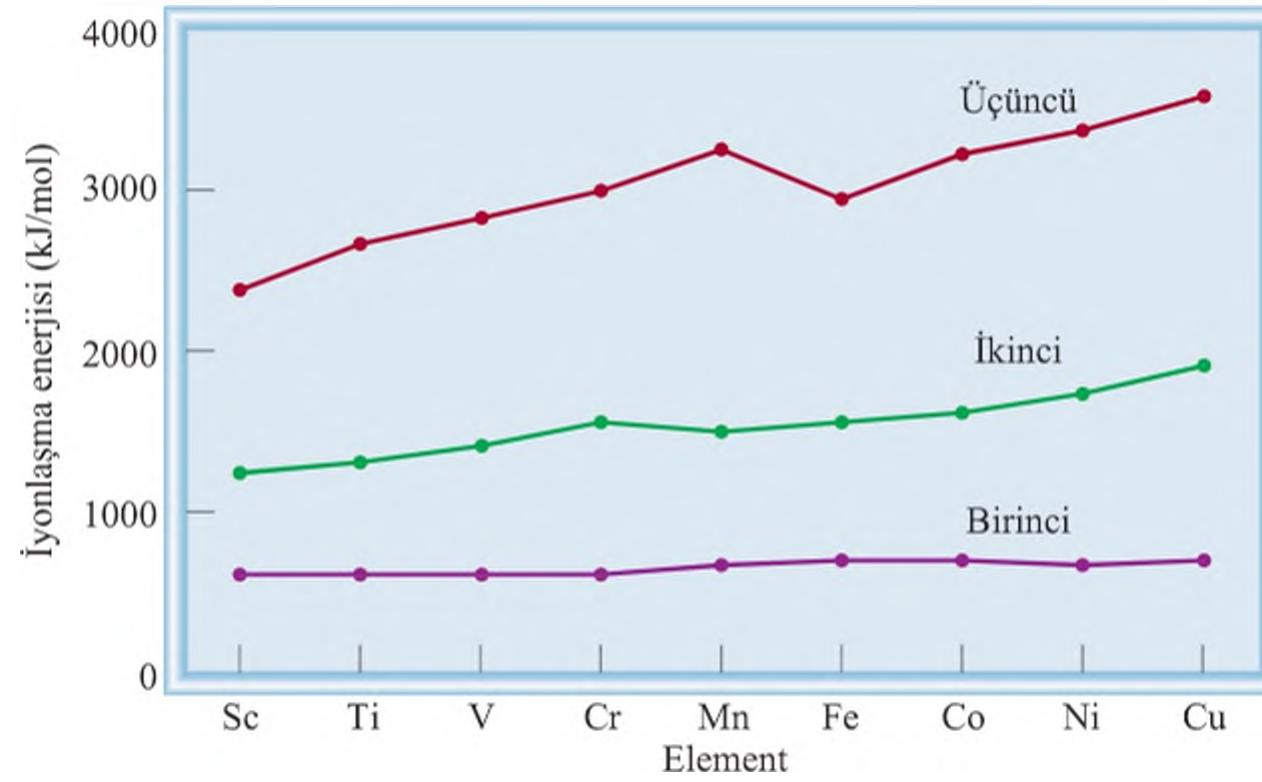
**Metalin yükseltgenme basamağının yüksek olduğu oksitlerin kovalent ve asidik; düşük olduğu oksitlerin ise iyonik ve bazik olduğunu hatırlayınız (bak. Kesim 15.11).**



**Şekil 23.2** Birinci-sıra geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları. En kararlı yükseltgenme basamağı renkli gösterilmiştir.  $Ni(CO)_4$  ve  $Fe(CO)_5$  gibi bazı bileşiklerde sıfır yükseltgenme basamağı da olabilir.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

**Şekil 23.3** Birinci-sıra geçiş metallerinin birinci, ikinci ve üçüncü iyonlaşma enerjilerinin değişimi.



## 23.2 Demir ve Bakır Kimyası

Şekil 23.4’de birinci sıra geçiş metalleri görülmektedir. Bu kesimde bu elementlerden ikisi (demir ve bakır) kısaca incelenecektir. Özellikle doğada bulunmuş, elde ediliş, kullanılış ve önemli bileşikler üzerinde durulacaktır.

### Demir

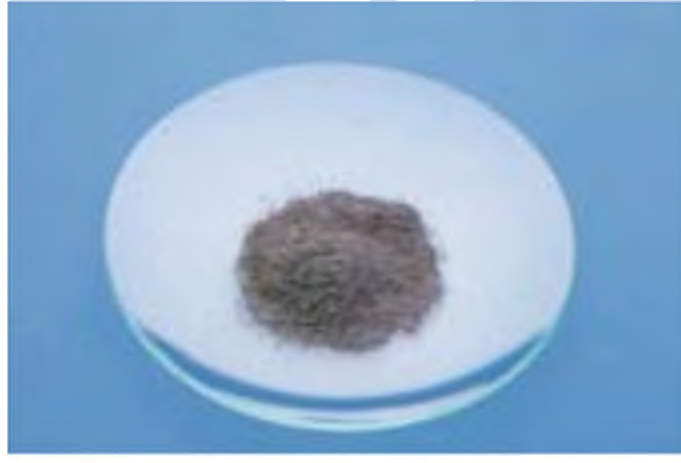
Alüminyumdan sonra yer kabuğunda en çok bulunan elementtir (kütlece yüzde 6,2). Birçok filizde bulunur. Önemli bir kaç tanesi: *hematit* ( $Fe_2O_3$ ), *siderit* ( $FeCO_3$ ) ve *magnetit* ( $Fe_3O_4$ ) (Şekil 23.5).

Demirin yüksek fırında elde ediliş ve çelik yapımı Kesim 21.2’de incelenmiştir. Saf demir gri bir metaldır ve çok sert değildir. Canlı sistemler için demir temel bir elementtir.

Demir, hidroklorik asitle hidrojen gazı vermek üzere tepkimeye girer:







Skandiyum (Sc)



Titanyum (Ti)



Vanadyum (V)



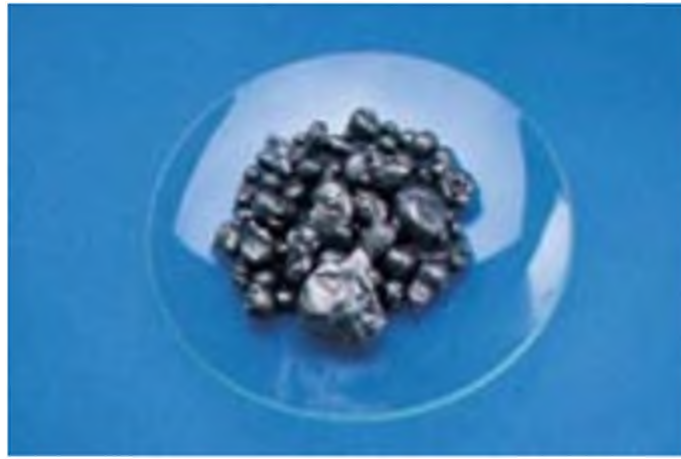
Krom (Cr)



Mangan (Mn)



Demir (Fe)



Kobalt (Co)



Nikel (Ni)



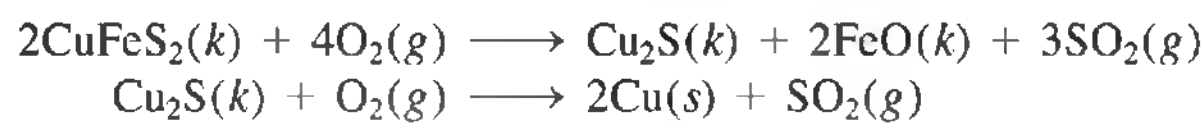
Bakır (Cu)

Şekil 23.4 Birinci sıra geçiş metalleri.

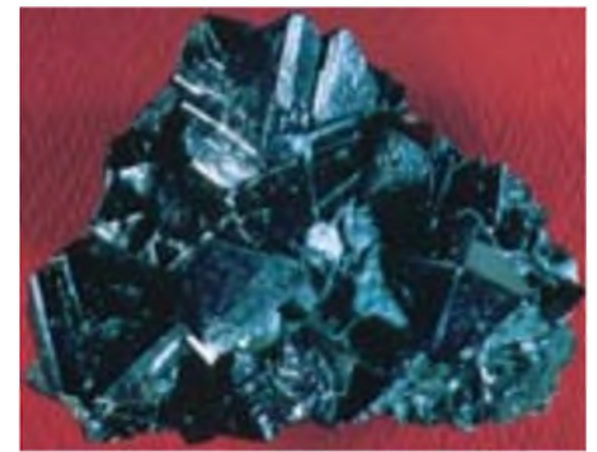
Derişik sülfürik asit metali  $Fe^{2+}$  iyonuna yükseltir. Ancak derişik nitrik asit, yüzeyinde ince bir tabaka  $Fe_3O_4$  oluşturarak metali “pasif” hale getirir. Demirin en bilinen tepkimelerinden biri pas oluşmasıdır. (bak. Kesim 18.7). Demirin iki yükseltgenme basamağı +2 ve +3’tür. Demir(II) bileşikler arasında  $FeO$  (siyah),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (yeşil),  $FeCl_2$  (sarı) ve  $FeS$  (siyah) sayılabilir. Oksijen varlığında çözeltideki  $Fe^{2+}$  iyonları kolayca  $Fe^{3+}$  iyonlarına yükseltgenir. Demir(III) oksit kırmızı kahverengi, demir(III) klorür ise kahve siyah renklidir.

## Bakır

Bakır nadir elementtir ve yer kabuğunda kütlece yüzde  $6,8 \times 10^{-3}$  oranında bulunur (Şekil 23.6). Doğada kalkopirit  $CuFeS_2$  gibi filizleri halinde veya birleşmemiş yani saf halde bulunabilir. Kalkopirit filizi önce  $Cu_2S$ , ardından metalik bakır vermek üzere kavrulur, kırmızı kahve renkli metal elde edilir:



Saf olmayan bakır elektroliz ile saflaştırılabilir (bak. Kesim 21.2). Bakır, gümüşten sonra en yüksek iletkenliğe sahip metaldir. Gümüş ise iletken amaçlı kullanım için

Şekil 23.5 Demir filizi magnetit,  $Fe_3O_4$ .Şekil 23.6 Kalkopirit,  $CuFeS_2$ .



çok pahalıdır. Bakırın ısı iletkenliği de çok iyidir. Çeşitli alaşımlar içinde, elektrik kablolarında, tesisat borularında ve metal paralarda kullanılır.

Bakır sadece derişik sülfürik asit ve nitrik asit ile tepkime verir (bak. Şekil 22.7). İki önemli yükseltgenme basamağı +1 ve +2'dir. +1 hali daha kararsızdır ve çözeltide yarılr (disproporsiyonlanır):



Kırmızı renkli  $\text{Cu}_2\text{O}$  hariç bütün  $\text{Cu(I)}$  bileşikleri diyamanyetik ve renksizdir.  $\text{Cu(II)}$  bileşiklerinin hepsi renkli ve paramanyetiktir. Hidratlaşmış  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu mavi renklidir. Bazı önemli  $\text{Cu(II)}$  bileşikleri şunlardır;  $\text{CuO}$  (siyah),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (mavi) ve  $\text{CuS}$  (siyah)dır.

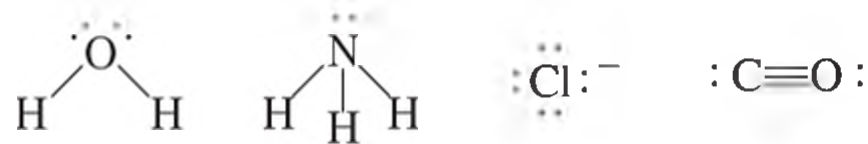
### 23.3 Koordinasyon Bileşikleri

Geçiş metalleri kompleks iyonlar oluşturmaya büyük eğilim gösterirler (bak. s. 758). *Tipik bir koordinasyon bileşiği bir kompleks iyon ile bir karşı iyon dan oluşur:*  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  gibi bazı koordinasyon bileşikler i kompleks iyon içermez.] Koordinasyon bileşiklerinin tabiatı hakkındaki bazı önemli kavramlar, birçok koordinasyon bileşiğini sentezleyip yapısını aydınlatmış olan Alfred Werner<sup>1</sup> in çalışmalarından gelmektedir. Werner 1893'de henüz 26 yaşında iken, bugün genellikle *Werner koordinasyon kuramı* olarak adlandırılan kuramı önermiştir.

Ondokuzuncu yüzyıl kimyacıları için, değerlik kuramına uymadığı düşünilen bazı tepkimelere açıklık getirmek oldukça zordu. Örneğin kobalt(III) klorürde ve amonyakta elementlerin değerlik kabukları tamamen doldurulmuştur. Yine de bu ikisi  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  formülüne sahip bir bileşik oluşturmak üzere tepkime vermektedir. Werner bu davranışı açıklamak için bütün elementlerin iki tip değerliğe sahip olduğunu ileri sürdü, *birincil* ve *ikincil* değerlik. Modern terminolojide birincil değerlik elementin yükseltgenme basamağına, ikincil değerlik de koordinasyon sayısına karşılık gelir. Werner'e göre  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 'da kobaltın birincil değeri 3, ikincil değeri ise 6'dır.

Bugün amonyak molekülleri ile kobalt atomunun bu kompleks iyon oluşturduğunu göstermek için  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  formülü kullanılır. Burada klorür iyonları kompleksin bir bölümü olmayıp sadece iyonik çekim kuvvetleri ile tutulurlar. Koordinasyon bileşiklerindeki metallerin büyük çoğunluğu (fakat hepsi değil ) geçiş metalleridir.

*Bir kompleks iyon da metalin çevresini saran molekül ya da iyonlara **ligant** denir* (Çizelge 23.3). Bir metal atomu ile ligantları arasındaki etkileşme Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir. Kesim 16.11'de görüldüğü gibi Lewis bazları bir ya da daha fazla elektron çifti verebilen maddelerdir. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi, her ligant en az bir ortaklaşmış değerlik elektronu çiftine sahip olmalıdır:



Böylece ligant Lewis bazı olarak davranır. Diğer taraftan bir geçiş metali atomu (nötr ya da pozitif yüklü) Lewis bazından elektron çifti alır (ya da paylaşır) ve Lewis asidi olarak davranır. Bundan dolayı metal-ligant bağları genellikle koordine kovalent bağlardır. (bak. Kesim 9.9).

<sup>1</sup>Alfred Werner (1866-1919).İsviçreli kimyacı. Werner bir organik kimyacı olarak başlamasına rağmen koordinasyon kimyasına ilgi duydu. Kendisine ait koordinasyon bileşikler i kuramı nedeniyle, 1913 Nobel Kimya Ödülünü aldı.

Kompleks iyonun bir veya daha fazla sayıda iyon ya da moleküle bağlanmış bir merkez metal iyonu içerdiğini unutmayınız (bak. Kesim 16.10).

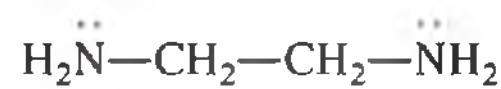
Ligantlar, Lewis asidi olarak davranan metallere elektron çifti vererek, Lewis bazı olarak davranırlar.

**Çizelge 23.3** Bazı Yaygın Ligantlar

Adı	Yapısı
<i>Tekdişli ligantlar</i>	
Amonyak	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Karbon monoksit	$:\text{C}\equiv\text{O}:$
Klorür iyonu	$:\ddot{\text{Cl}}:^{-}$
Siyanür iyonu	$[:\text{C}\equiv\text{N}:]^{-}$
Tiyosiyanat iyonu	$[\text{:}\overset{\text{H}}{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N}:]^{-}$
Su	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
<i>İkidişli ligantlar</i>	
Etilendiamin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Okzalat iyonu	$\left[ \begin{array}{cc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // & // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{---C} & \text{---C---}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // & // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}$
<i>Çokdişli ligant</i>	
Etilendiaminetetraasetat iyonu (EDTA)	$\left[ \begin{array}{ccc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // & & // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{---C} & \text{CH}_2 & \text{---C---}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // &   & // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // &   & // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{CH}_2 & \text{---C---}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ // & & // \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{4-}$

Bir ligantta doğrudan metal atomuna bağlanan atom **donör (verici) atom** olarak adlandırılır. Örneğin  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleks iyonunda azot donör (verici) atomdur. Bir kompleks iyonunda merkez metal atomunu çevreleyen donör (verici) atomlarının sayısına **koordinasyon sayısı** denir. Örneğin  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  da  $\text{Ag}^+$  ün koordinasyon sayısı 2;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  ın 4; ve  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  ün 6'dır. En çok rastlanan koordinasyon sayıları 4 ve 6'dır. Ancak 2 ve 5 gibi koordinasyon sayıları da bilinmektedir.

Sundukları donör atomların sayısına bağlı olarak, ligantlar *tek dişli*, *iki dişli* veya *çok dişli* olarak sınıflandırılırlar (bak. Çizelge 23.3).  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NH}_3$  sadece tek donör atomu bulundurdıklarından tek dişli ligantlardır. Etilendiamin ("en" şeklinde kısaltılır) iki dişli bir liganttır:

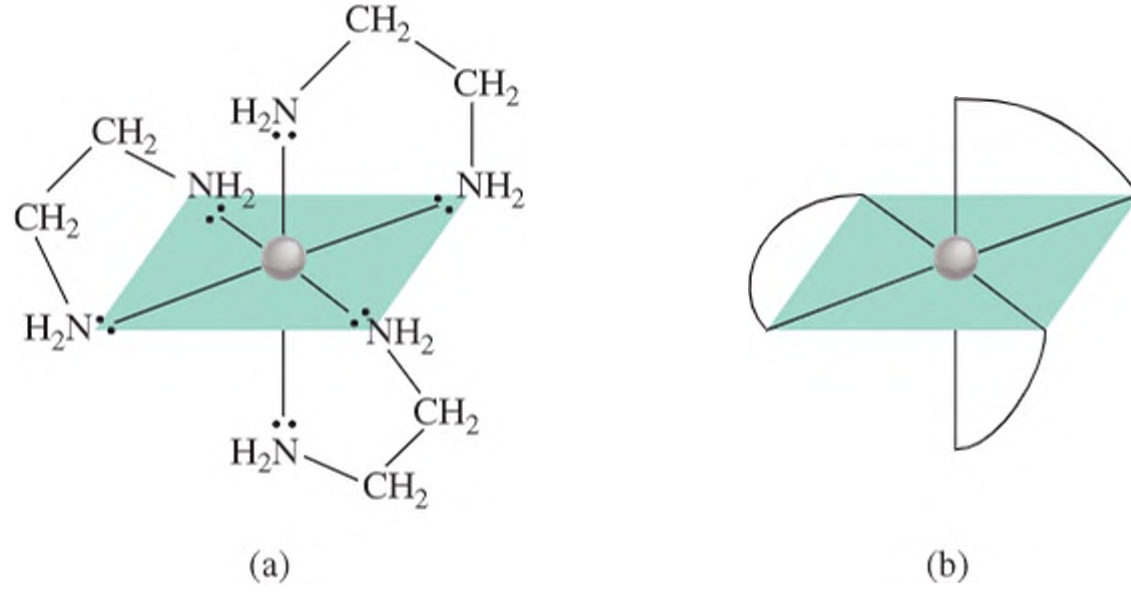


İki azot atomu, metal atomuna Şekil 23.7'de görüldüğü gibi koordine olabilir.

Bir kristal örgüsünde bir atomun (veya iyonun) koordinasyon sayısı bu atomun (veya iyonun) çevresindeki atomların (veya iyonların) sayısı olarak tanımlanır.



**Şekil 23.7** (a)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2-}$  gibi bir metal-etilendiamin kompleks kationunun yapısı. Her etilendiamin molekülü iki verici (donör) azot atomu sağlar, bundan dolayı iki dişli liganttır. (b) Aynı kompleks kationun basit gösterimi.



İki dişli ve çok dişli ligantlara, metal atomunu bir kısıkaç gibi sardıkları için **şelat yapan ligantlar** (veya **şelatlaştırıcılar**) da denir (şelat kelimesi latince yengeç kısıkaçı anlamına gelir). Metal zehirlenmelerinde tedavi edici çok dişli bir ligant olarak kullanılan etilendiamintetraasetat iyonu (EDTA) şelatlar bir örnektir (Şekil 23.8). Altı donör atomu olan EDTA kurşun ile çok kararlı bir kompleks oluşturur ve böylece kurşunu kandan uzaklaştırılarak vücuttan atılmasını sağlar. EDTA, radyoaktif metal serpininleri temizlemekte de kullanılır.

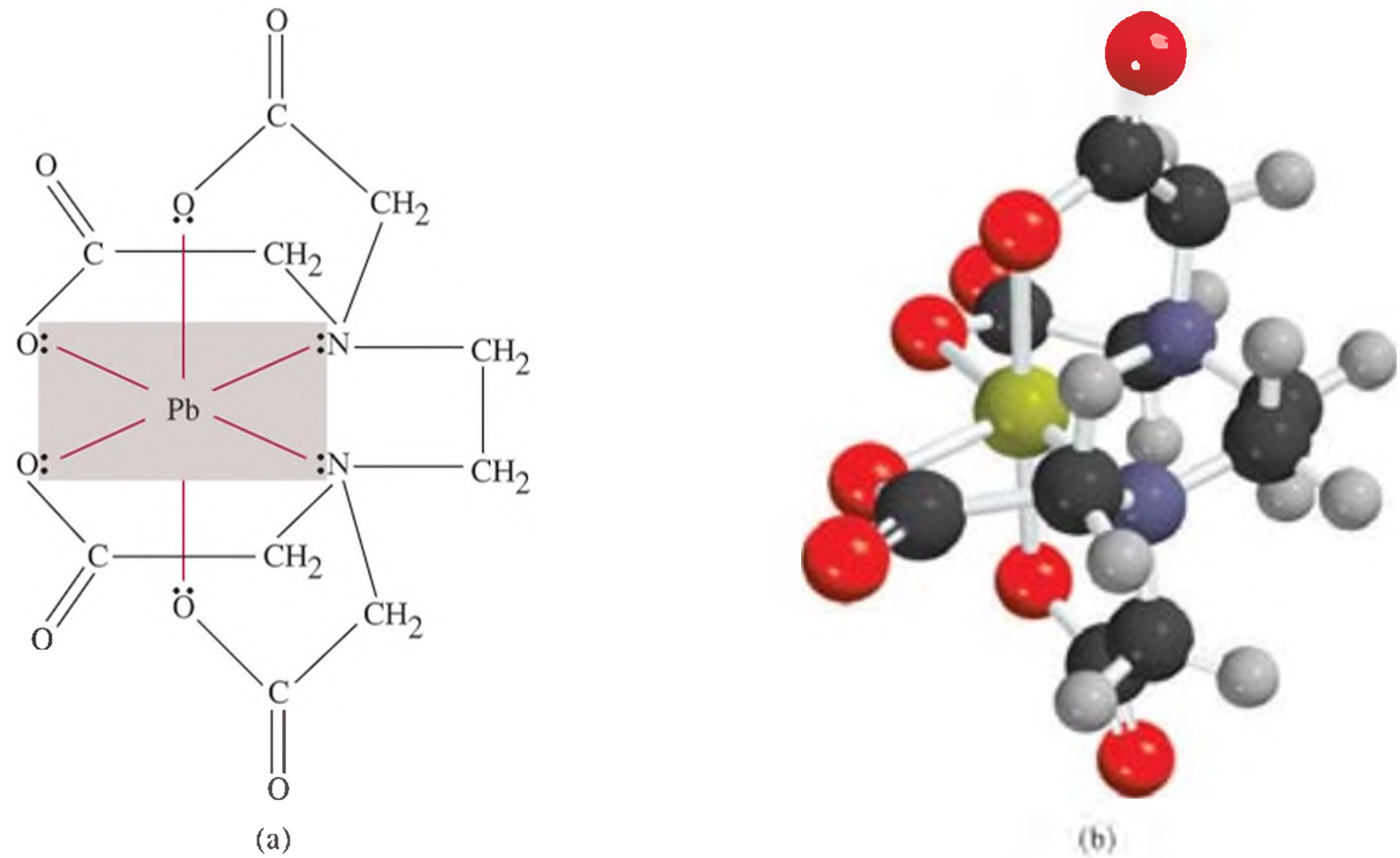
### Kavramların Değerlendirilmesi

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  bileşikleri arasındaki fark nedir?

### Koordinasyon Bileşiklerinde Metalin Yükseltgenme Basamağı

Koordinasyon bileşiklerinin diğer önemli bir özelliği de merkez metal atomunun yükseltgenme basamağıdır. Bir kompleks iyonun net yükü merkez metal atomu ile çevresindeki ligantların yüklerinin toplamıdır. Örneğin  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  iyonunda klorların her birinin yükseltgenme basamağı  $-1$  olduğundan Pt'in yükseltgenme basamağı  $+4$  olmalı-

**Şekil 23.8** Kurşun(II)'nin EDTA kompleksi. Kompleks net  $-2$  yüklüdür. Çünkü her oksijen donör atomu  $-1$ , kurşun iyonu da  $+2$  yüke sahiptir. Sadece bağlanmada kullanılan elektron çifti gösterilmiştir.  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu çevresinde sekizyüzlü geometri vardır. (b)  $\text{Pb}^{2+}$ -EDTA kompleksinin molekül modeli. Yeşil küre  $\text{Pb}^{2+}$  iyonudur.



dır. Ligantlar net bir yük taşıyorsa, metalin yükseltgenme basamağı kompleksin yüküne eşittir. Örneğin  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  da  $\text{NH}_3$  nötr olduğu için Cu'nun yükseltgenme basamağı +2'dir.

Örnek 23.1 koordinasyon bileşiklerindeki metallerin yükseltgenme basamaklarıyla ilgilidir.

### Örnek 23.1

Aşağıdaki bileşiklerin her birinde merkez metal atomunun yükseltgenme basamağını bulunuz: (a)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ , (b)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , (c)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  ve (d)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**İzlenecek Yol** Metalin yükseltgenme basamağı yüküne eşittir. Önce kompleks iyonun yükünü belirleyen anyon ve katyona bakılır. Böylece kompleks iyonun net yükü bulunur. Sonra ligantların yapısına göre (yükli veya nötr) metal atomunun net yükü ya da yükseltgenme basamağı bulunur.

**Çözüm** (a)  $\text{NH}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  nötrdür. Klorür iyonları  $-1$  yük taşıdığından ve iki  $\text{Cl}^-$  olduğundan Ru'nun yükseltgenme basamağı +2 olmalıdır.

(b) Her nitrat iyonu  $-1$  yüklü olduğundan kation  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  olmalıdır.  $\text{NH}_3$  nötr olduğundan Cr'nun yükseltgenme basamağı +3'dür.

(c) CO nötr olduğundan Fe'nin yükseltgenme basamağı sıfırdır.

(d) Her potasyum iyonu +1 yüklü olduğundan anyon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  dir. Her siyanür grubu  $-1$  yük taşıdığından Fe'nin yükseltgenme basamağı +2 olmalıdır.

**Alıştırma**  $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$  bileşiğinde metalin yükseltgenme basamağını bulunuz.

Benzer problemler: 23.13, 23.14.

## Koordinasyon Bileşiklerinin Adlandırılması

Çeşitli tiplerdeki ligantları ve metallerin yükseltgenme basamaklarını tartıştıktan sonraki adım, bu koordinasyon bileşiklerinin nasıl adlandırıldığıdır. Bununla ilgili kurallar aşağıdadır:

- Diğer iyonik bileşiklerde olduğu gibi, kation anyondan önce adlandırılır. Bu kural kompleks iyonun pozitif ya da negatif yüklü olmasına bağlı değildir. Örneğin  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ve  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  bileşiklerinde önce  $\text{K}^+$  ve  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  kationları adlandırılır.
- Bir kompleks iyonda önce ligantların adı alfabetik sırayla söylenir, sonra metal iyonu adlandırılır.
- Anyonik ligantların adlandırılmasında ligantın adının sonuna *o* son eki getirilir. Nötr ligantlar genellikle molekülün adıyla söylenir. İstisnalar  $\text{H}_2\text{O}$  (akua), CO (karbonil) ve  $\text{NH}_3$  (ammin)dir. Çizelge 23.3'de yaygın ligantlar görülmektedir.
- Aynı liganttan birkaç tane varsa adlandırmada Yunanca *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* ve *heksa-* önekleri kullanılır. Böylece  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  kationundaki ligantlar 'tetraammindikloro' olarak söylenir. (Ligantlar alfabetik olarak sıralanırken önekler dikkate alınmaz.) Eğer ligantın adında Yunanca önekler varsa ligantın sayısını belirtmek *bis* (2), *tris* (3) ve *tetakis* (4) önekleri kullanılır. Örneğin etilendiamin ligantı zaten *di* içerir ve bu liganttan iki tane bulunduğu anda ise *bis(etilendiamin)* olarak adlandırılır.
- Metalin yükseltgenme basamağı, metalin adından sonra Romen rakamları ile belirtilir. Örneğin  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  tetraammindiklorokrom(III) iyonudur. Romen



**Çizelge 23.4** Koordinasyon Bileşiklerindeki Yaygın Ligantların Adları

Ligant	Ligantın Koordinasyon Bileşiğindeki Adı
Bromür, $\text{Br}^-$	Bromo
Klorür, $\text{Cl}^-$	Kloro
Siyanür, $\text{CN}^-$	Siyano
Hidroksit, $\text{OH}^-$	Hidroksö
Oksit, $\text{O}^{2-}$	Okso
Karbonat, $\text{CO}_3^{2-}$	Karbonato
Nitrit, $\text{NO}_2^-$	Nitro
Okzalat, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Okzalato
Amonyak, $\text{NH}_3$	Ammينو
Karbon monoksit, $\text{CO}$	Karbonil
Su, $\text{H}_2\text{O}$	Akua
Etilendiamin	Etilendiamin
Etilendiamintetraasetat	Etilendiamintetraasetato

rakamı III, kromun +3 yükseltgenme basamağını gösterir.

6. Eğer kompleks bir anyon ise, adı *-at* ile sonlanır. Örneğin  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'deki  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  anyonu hekzasiyanoferrat(II) iyonu olarak adlandırılır. Romen rakamı II, demirin yükseltgenme basamağını gösterir. Çizelge 23.5'de metal atomu içeren anyonların adlandırılması verilmiştir.

Örnek 23.2 ve 23.3 koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması ile ilgilidir.

**Çizelge 23.5**

**Metal Atomu İçeren Anyonların Adları**

Metal	Anyonik Kompleksteki Metalin Adı
Alüminyum	Alüminat
Krom	Kromat
Kobalt	Kobaltat
Bakır	Kuprat
Altın	Aurat
Demir	Ferrat
Kurşun	Plumbat
Mangan	Manganat
Molibden	Molibdat
Nikel	Nikelat
Gümüş	Arjantat
Kalay	Stannat
Tungsten	Tungstat
Çinko	Çinkat

**Örnek 23.2**

Aşağıdaki koordinasyon bileşiklerini adlandırınız: (a)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , (b)  $\text{NaAuF}_4$ , (c)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , (d)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ .

**İzlenecek Yol** Koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması için Çizelge 23.4 ile 23.5'de verilen ligantların ve metal atomu içeren anyonların adlandırılması ile ilgili kurallar izlenir.

**Çözüm** (a) CO ligantları nötr olduğundan Ni atomu net yük taşımaz. Bileşik tetrakarbonilnikel(0) veya daha yaygın şekliyle nikel tetrakarbonil diye adlandırılır.

(b) Sodyum katyonu pozitif yüklü olduğundan kompleks anyon negatif yüklüdür ( $\text{AuF}_4^-$ ). Her bir florür eksi bir yüklü olduğundan altının yükseltgenme basamağı +3 olmalıdır (toplamda -1 yük için). Bileşik sodyum tetrafloroaurat(III) olarak adlandırılır.

(c) Kompleks iyon anyon olup eksi üç yüke sahiptir, çünkü her potasyum iyonu +1 yük taşır.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  incelendiğinde her bir siyanür iyonu -1 yüklü olduğundan (toplam -6), Fe'in +3 olması gerektiği görülür. Bileşik potasyum hekzasiyanoferrat(III)'dür. Bu bileşik genellikle potasyum ferrisiyanür olarak adlandırılır.

(Devamı)

- (d) Daha önce belirtildiği gibi *en* etilendiamin ligantının kısaltılmış gösterimidir. Her biri  $-1$  yük taşıyan üç tane klorür iyonu olduğundan, katyon  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  dir. *en* ligantları nötr olduğundan Cr'un yükseltgenme basamağı  $+3$  olmalıdır. Üç tane *en* grubu olduğundan ve ligantın adı *di* eki içerdiğinden (kural 4), bileşik *tris* (etilendiamin)krom(III) klorür olarak adlandırılır.

**Alıştırma**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 'ün sistematik adı nedir?

Benzer problemler: 23.15, 23.16.

### Örnek 23.3

Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız: (a) pentaamminklorokobalt(III)klorür, (b) bis(etilendiamin)dikloroplatin(IV) nitrat, (c) sodyum hekzanitrokobaltat(III).

**İzlenecek Yol** Yukarıda verilen sıra ve Çizelge 23.4 ile 23.5'de verilen ligantların ve metal atomu içeren anyonların adlandırılması ile ilgili kurallar izlenir.

**Çözüm** (a) Kompleks katyon beş  $\text{NH}_3$  grubu, bir  $\text{Cl}$  iyonu ve bir  $+3$  yükseltgenme basamağında Co iyonu içerir. Katyonun net yükü  $+2$  olmalıdır,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ . Pozitif yükü dengelemek için iki klorür iyonuna ihtiyaç vardır. Böylece bileşiğin formülü  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 'dir.

(b) İki klorür iyonu (her biri  $-1$ ), iki *en* grubu (nötr) ve  $+4$  yükseltgenme basamağında bir Pb iyonu vardır. Katyonun net yükü  $+2$  olmalıdır,  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ . Kompleks katyonun  $+2$  yükünü dengelemek için iki nitrat iyonu gereklidir. Böylece bileşiğin formülü  $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ 'dir.

(c) Kompleks anyon altı nitro grubu (her biri  $-1$ ) ve  $+3$  yükseltgenme basamağında bir kobalt iyonu içerir. Kompleks anyonun net yükü  $-3$  olmalıdır,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ . Kompleks anyonun  $-3$  yükünü dengelemek için üç sodyum iyonuna gerek vardır. Böylece bileşiğin formülü  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 'dir.

**Alıştırma** Şu bileşiğin formülünü yazınız: *tris*(etilendiamin)kobalt(III) sülfat.

Benzer problemler: 23.17, 23.18.

### Kavramların Değerlendirilmesi

Bir öğrenci  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  bileşiğini “diklorotetraakuakrom klorür” olarak adlandırmıştır. Adlandırma doğru mudur? Değilse nasıldır?

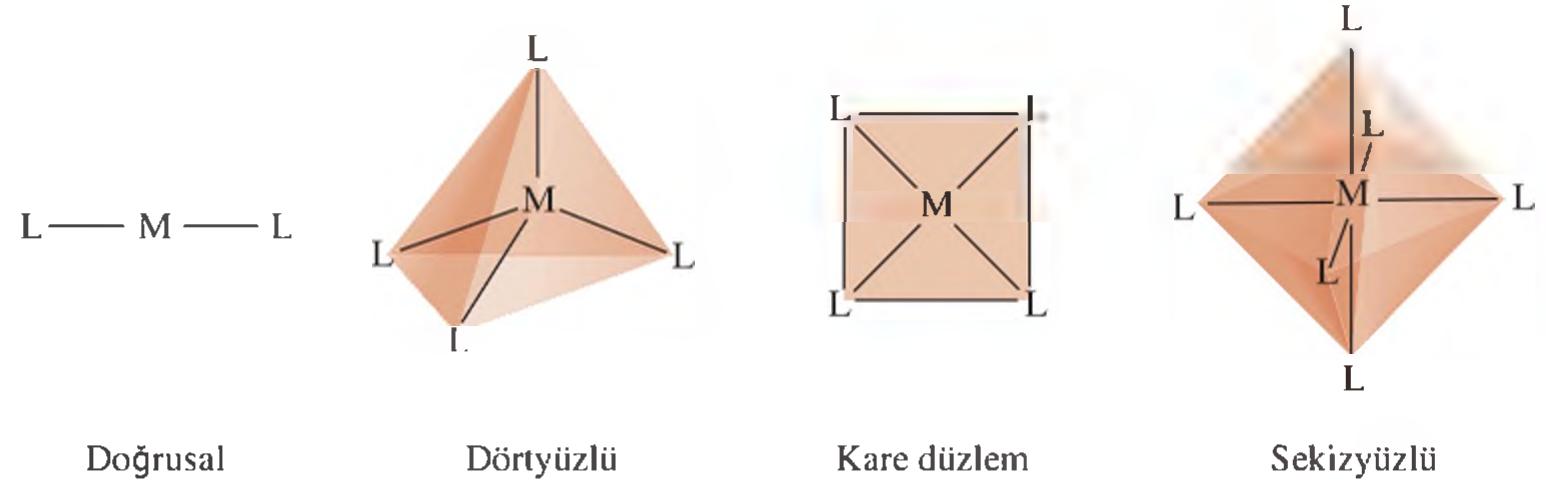
## 23.4 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Koordinasyon bileşiklerinin geometrilerini incelediğimizde genellikle merkez atomu çevresinde ligantları düzenlemek için bir kaç yol olduğunu görürüz. Farklı biçimde düzenlenmiş bu bileşikler kesinlikle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Şekil 23.9 metal atomları için tek dişli ligantlarla dört farklı geometrik düzenlemeyi göstermektedir. Bu diyagramlarda yapı ile metalin koordinasyon sayısının aşağıdaki şekilde birbiriyle bağlantılı olduğu görülmektedir.

Koordinasyon sayısı	Yapı
2	Doğrusal
4	Dörtüzlü veya kare düzlem
6	Sekizyüzlü



**Şekil 23.9** Kompleks iyonların sık rastlanan geometrileri. Her birinde *M* metal, *L* ise tek dişli liganttır.



**Stereoizomerler** aynı sayıda ve türdeki atomlardan aynı biçimde dizilmiş, fakat uzaydaki düzenlenmesi farklı olan bileşiklerdir. İki tür stereoizomer vardır: geometrik izomerler ve optik izomerler. Koordinasyon bileşikleri bu izomerlik türlerinden tek birini veya ikisini birden gösterebilirler. Yine de pek çok koordinasyon bileşiğinin izomerlik göstermediği belirtilmelidir.

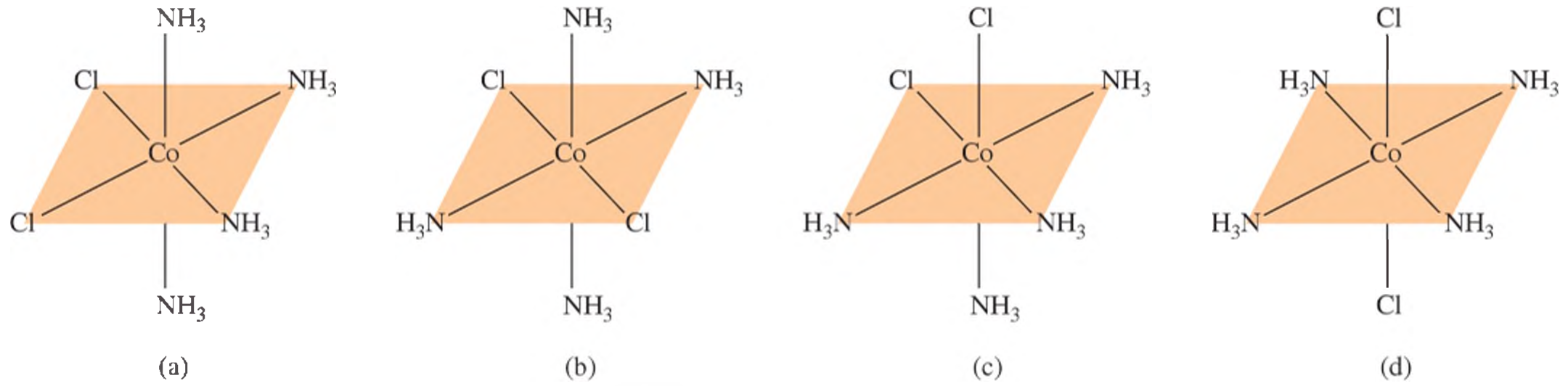
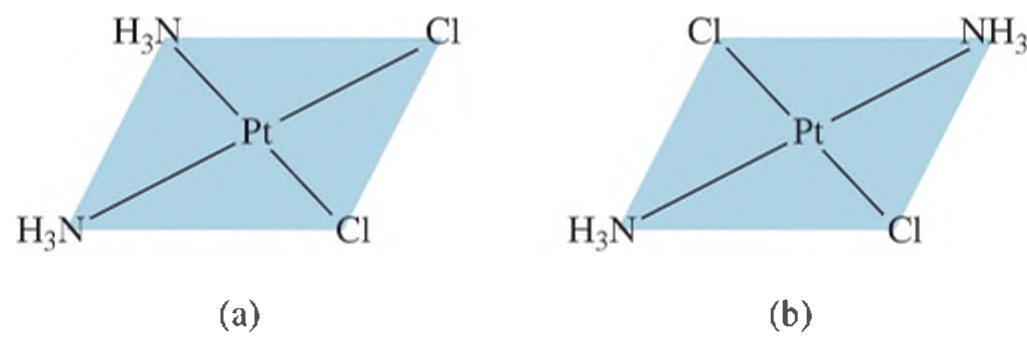


*cis*-tetraammindiklorokobalt(III) klorür (solda) ve *trans*-tetraammindiklorokobalt(III) klorür (sağda).

### Geometrik İzomerler

**Geometrik izomerler** bir bağ kopması olmaksızın birbirine dönüşemeyen stereoizomerlerdir. Geometrik izomerler genellikle çiftler halinde bulunurlar. Bir geometrik izomeri diğerinden ayırt etmek için *cis* ve *trans* terimlerini kullanırız. Yapısal formülde belirli iki atom (veya atom grubu) birbirine komşu olduğunda *cis* terimini, atomlar (veya atom grubu) birbirine zıt köşelerde olduğunda ise *trans* terimini kullanırız. Koordinasyon bileşiklerinin *cis* ve *trans* izomerleri genellikle farklı renk, erime noktası, dipol momenti ve kimyasal etkinliğe sahiptir. Şekil 23.10 diammindikloroplatin(II) nin *cis* ve *trans* izomerlerini göstermektedir. Her iki izomerde de bağ türleri aynı olmasına rağmen (iki Pt—N ve iki Pt—Cl bağı), uzayda düzenlenmeleri farklıdır. Diğer bir örnek de Şekil 23.11’de görülen tetraammindiklorokobalt(III) iyonudur.

**Şekil 23.10** Diammindikloroplatin(II),  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ’nin (a) *cis* ve (b) *trans* izomerleri. İki klor atomu birbirine komşu durumda olduğunda, *cis* izomer, birbirine karşılıklı, çapraz durumda olduğunda *trans* izomer olduğuna dikkat edilmelidir.



**Şekil 23.11** Tetraammindiklorokobalt(III),  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  iyonunun (a) *cis* ve (b) *trans* izomerleri. (c)’de görülen yapı (a)’nın döndürülmesi ile (d)’de görülen yapı ise (b)’nin döndürülmesi ile elde edilebilir. İyon sadece iki geometrik izomere sahiptir. (a) [veya (c)] ve (b) [veya (d)].

## Optik İzomerler

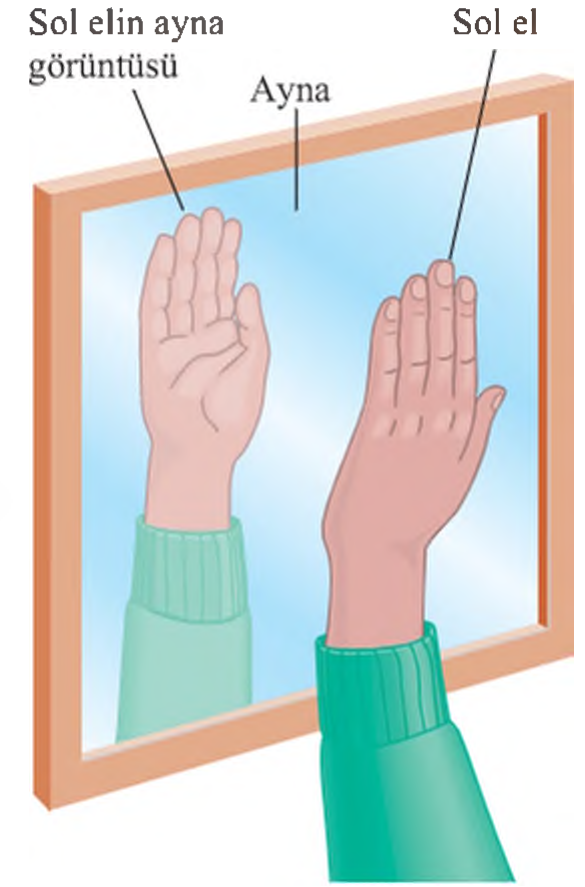
**Optik izomerler** birbiri üzerine çakışmayan ayna görüntüleridir. Geometrik izomerler gibi optik izomerler de çiftler halinde bulunurlar. Ancak bir bileşiğin optik izomerleri, sanki izomerlik yokmuş gibi tamamen birbirinin aynısı, özdeş fiziksel ve kimyasal özelliklere (erime ve kaynama noktası, dipol moment ve kimyasal etkinlik gibi) sahiptir. Optik izomerler, az sonra göreceğimiz gibi, düzlem-polarize ışıkla etkileşimleri bakımından birbirinden farklıdır.

İki optik izomer arasındaki yapısal ilişki sağ ve sol eller arasındaki ilişkiye benzer. Sol elinizi bir aynanın önüne tuttuğunuzda görüntü sağ elinizin görüntüsüdür (Şekil 23.12). Yani sol ve sağ elleriniz birbirinin ayna görüntüsüdür. Fakat birbiri üzerine çakışmazlar, çünkü sol elinizi sağ elinizin üstüne koyduğunuzda (her iki avuç içi de aşağı bakacak şekilde) uyuşmaz.

Şekil 23.13'de diklorobis(etilenediamin)-kobalt(III) iyonunun *cis* ve *trans* izomerleri ve ayna görüntüleri görülmektedir. Dikkatle incelendiğinde *trans* izomer ve ayna görüntüsünün birbiri üzerine çakıştığı, buna karşılık *cis* izomer ve ayna görüntüsünün çakışmadığı görülmektedir. Yani *cis* izomer ile onun ayna görüntüsü birbirinin optik izomerleridir.

Optik izomerler **kiral** (Yunanca "el" anlamına gelir) olarak tanımlanır. Çünkü sağ ve sol eller gibi kiral moleküller de birbiri üzerine çakışmazlar. Birbiri üzerine çakışan izomerlere **akiral** (kiral olmayan) denir. Kiral moleküller biyolojik sistemlerdeki enzim tepkimelerinde çok önemli rol oynar. Bazı ilaç etkin maddeleri kiraldır. Sıklıkla, kiral izomer çiftlerinden sadece birinin biyolojik etkinliğe sahip olması ilginçtir.

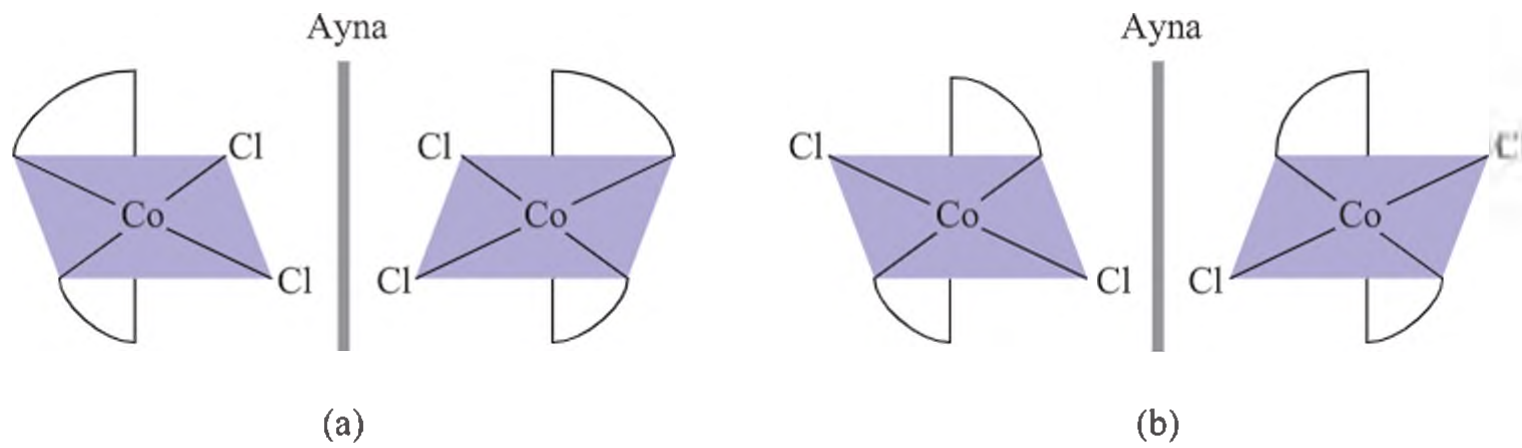
Kiral moleküller, içlerinden geçen polarize ışığın polarizasyon düzlemini değiştirebildikleri için optikçe aktif olarak tanımlanırlar. Her yönde titreşen alelade ışığın aksine, **düzlem-polarize** ışık tek bir düzlem içinde titreşir. **Polarize ışığın optik izomerler tarafından döndürülmesini ölçmek için polarimetre** kullanılır (Şekil 23.14). Polarize olmayan bir ışın demeti önce polarizer denen polarizleyici bir levhadan, sonra da içinde optikçe aktif, kiral bileşiğin bulunduğu örnek tüpünden geçirilir. Polarize ışık örnek tüpünden geçince polarizasyon düzlemi sağa veya sola döner. Cihazın analizörünün ışık geçirgenliği minimum olana kadar uygun yönde döndürülmesi ile dönme miktarı ölçülebilir (Şekil 23.15). Polarizasyon düzlemi sağa dönmüşse, izomere **dekstro(d)**, sağa çeviren; sola dönmüşse **levo(l)**, sola çeviren denir. **Kiral bir bileşiğin d ve l izomerlerine enantiyomerler** denir. Enantiyomerler ışığı aynı miktarda, fakat zıt yönlerde çevirirler. **İki enantiyomerin eşit mol miktarındaki karışımına rasemik karışım** denir, net dönme sıfırdır.



**Şekil 23.12** Bir sol el ve onun sağ el gibi görünen ayna görüntüsü.

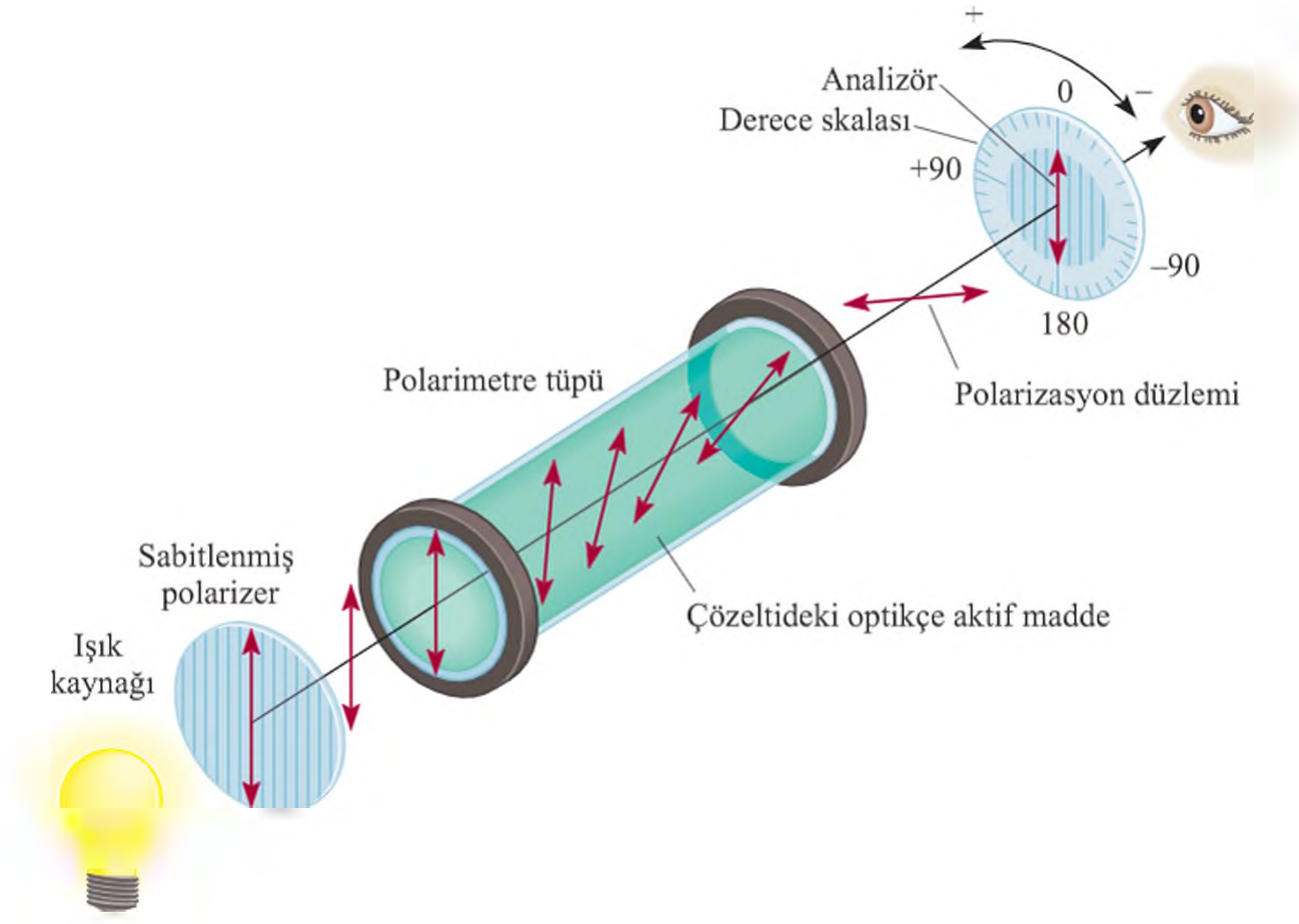
**Animasyon**  
**Kiralite**

**Polaroid levhalar, Polaroid camların yapımında kullanılır.**



**Şekil 23.13** Diklorobis(etilenediamin) kobalt (III) iyonunun (a) *cis* ve (b) *trans* izomerleri ve ayna görüntüleri. (b)'deki ayna görüntüsünü dikey ekseninde saat yönünde 90° döndürüp *trans* izomer ile üst üste getirdiğinde ikisinin çakıştığı görülür. Ancak (a)'daki *cis* izomer ile ayna görüntüsü nasıl döndürülürse döndürülsün çakışmazlar.





**Şekil 23.14** Polarimetrenin çalışması. Önce tüp kiral olmayan bir madde ile doldurulur. Analizör döndürülerek polarizasyon düzlemi polarizerinkine dik hale getirilir. Bu şartlarda gözlemciye hiç ışık ulaşmaz. Sonra tüpe kiral bileşik konur. Işık tüpten geçerken polarizasyon düzlemi döner ve gözlemciye bir miktar ışık ulaşır. Analizörü gözlemciye hiç ışık gelmeye kadar (sağa veya sola) döndürerek optik çevirme açısı ölçülebilir.



**Şekil 23.15** Resim üzerinde bir Polaroid levha ile ışık doğrudan geçer. İlkini üzerine ikinci bir Polaroid levha, polarizasyon düzlemleri birbirine dik olacak şekilde yerleştirildiğinde ışık çok az geçer veya hiç geçmez. İki levhanın polarizasyon eksenleri paralel olsaydı, ışık geçerdi.

### Kavramların Değerlendirilmesi

$[\text{CoBr}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$  iyonunun olası geometrik izomerleri kaç tanedir?

## 23.5 Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma: Kristal Alan Kuramı

Koordinasyon bileşiklerinde bağlanma ile ilgili kuram, renk ve manyetizma gibi özellikler yanında, stereokimya ve bağ kuvvetini de açıklamalıdır. Bu özelliklerin tümünü açıklamakta tek bir kuram yeterli değildir ve geçiş metal komplekslerine farklı yaklaşımlarda uygulanır. Burada bu yaklaşımlardan sadece birisi—kristal alan kuramı—incelenecektir. Çünkü bu kuram koordinasyon bileşiklerinin bir çoğunun renk ve manyetik özelliklerini açıklayabilmektedir.

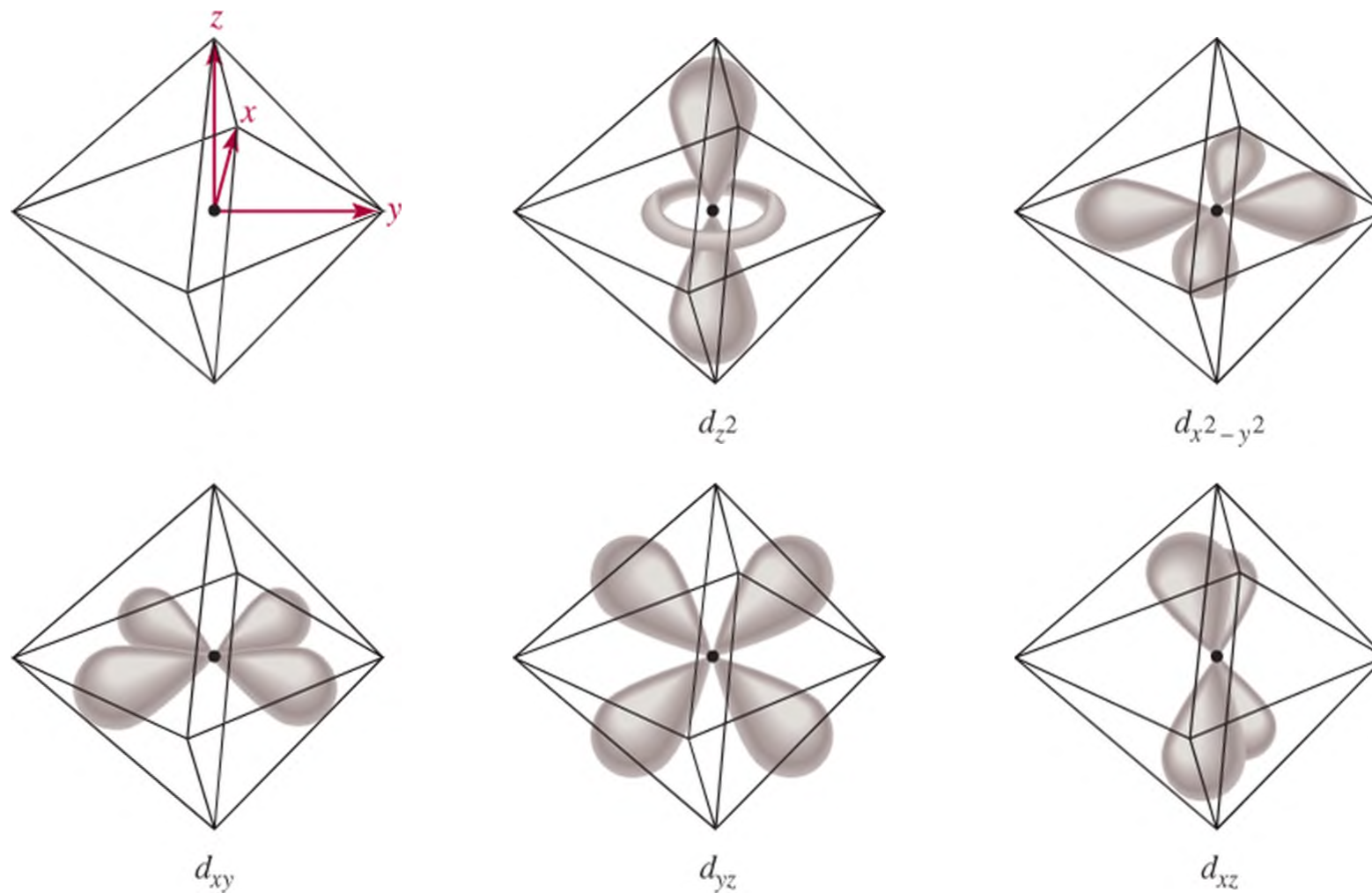
Şimdi kristal alan kuramının incelenmesine en kestirme şekliyle sekizyüzlü geometriye sahip iyonları inceleyerek başlayacağız. Ardından dörtyüzlü ve kare düzlem komplekslere nasıl uygulandığını göreceğiz.

### Sekizyüzlü Komplekslerde Kristal Alan Yarılması

Kristal alan kuramı komplekslerdeki bağlanmayı sadece elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak açıklar. Bir kompleks iyonunda iki tür elektostatik etkileşim rol oynar. İlki pozitif metal iyonu ile negatif yüklü ligant ya da polar ligantın negatif ucu arasındaki çekimdir. Bu, ligantları metale bağlı tutan kuvvettir. İkinci tür etkileşim metalin  $d$  orbitallerindeki elektronlarla ligantların yalnız elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmedir.

Bölüm 7’de görüldüğü gibi,  $d$  orbitalleri farklı yönlennmişlerdir. Ancak, bir dış etki olmadıkça hepsi aynı enerjiye sahiptir. Bir sekizyüzlü komplekste merkez metal atomu (altı liganttan gelen) altı ortaklanmamış elektron çifti ile sarılmıştır. Böylece  $d$  orbitallerinin hepsi elektrostatik itmeden etkilenir. Bu itmenin büyüklüğü  $d$  orbitallerinin yönlennmesine bağlıdır. Örnek olarak  $d_{x^2-y^2}$  orbitalini ele alalım. Şekil 23.16’da bu orbitalin loblarının  $x$  ve  $y$  eksenleri boyunca bir sekizyüzlünün (oktahedron) köşelerine doğru uzandığı görülmektedir; ortaklanmamış elektron çiftleri de aynı yöndedir. Böylece,

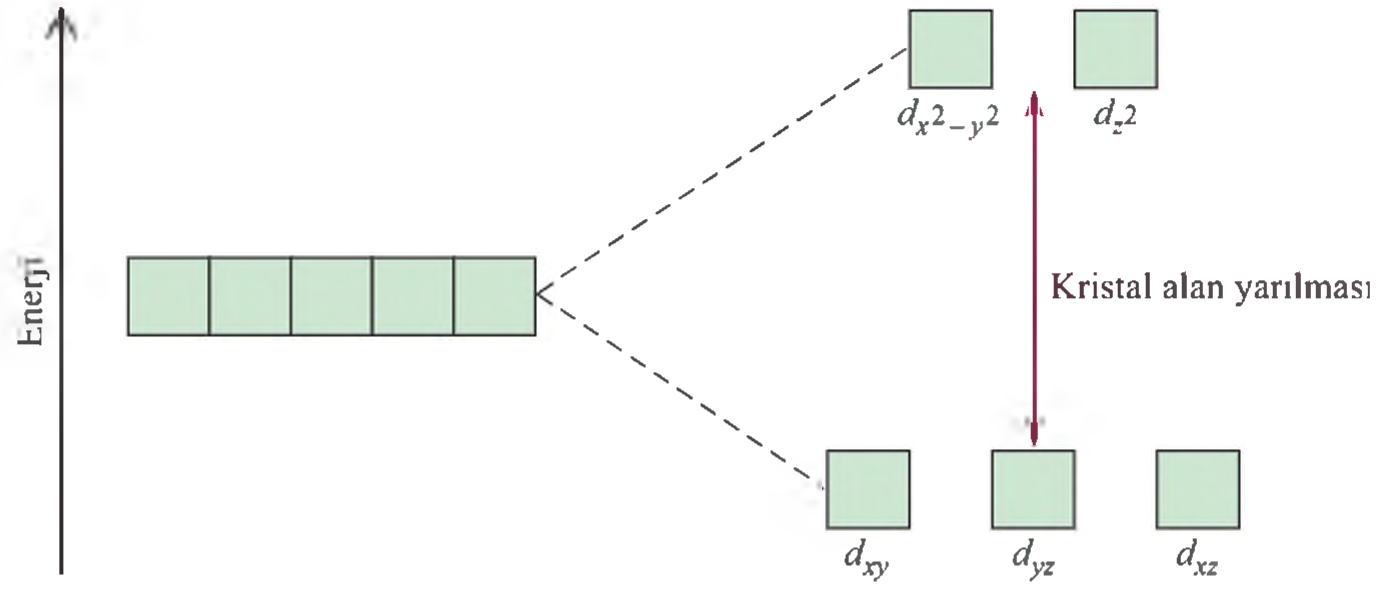
\*Kristal alan\* adı kristal yapı katıların özelliklerini açıklamak için kullanılan kuramdan gelmektedir. Koordinasyon bileşiklerini açıklamak için de aynı kuram kullanılır.



**Şekil 23.16** Sekizyüzlü çevrede beş  $d$  orbitali. Metal atomu (veya iyonu) sekizyüzlünün merkezindedir ve ligantın donör atomlarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri köşelerdedir.



**Şekil 23.17** Bir sekizyüzlü komplekste d orbitalleri arasındaki kristal alan yarılmaları.



bu orbitalde bulunan bir elektron.  $d_{xy}$  orbitalindeki bir elektrona göre ligantlar tarafından daha büyük bir kuvvetle itilir. Bu nedenle  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinin enerjisi  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerine göre artar.  $d_{z^2}$  orbitalinin enerjisi de daha yüksektir, çünkü lobları  $z$  eksenı boyunca yerleşmiş ligantlara yönelmiştir.

Bu metal-ligant etkileşiminin sonucunda, bir sekizyüzlü komplekste beş  $d$  orbitali enerji düzeyleri farklı olan iki gruba ayrılır. Bunlar Şekil 23.17’de görüldüğü gibi eş enerjili iki orbital içeren ( $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{z^2}$ ) yüksek düzey ve üç eş enerjili orbital içeren ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$ ) düşük düzey orbitalleridir. *Ligantların varlığında bir metal atomunun d orbitallerinin, enerjice farklı iki gruba ayrılmasına, kristal alan yarılmaları ( $\Delta$ )* denir.  $\Delta$ ’nın büyüklüğü metal ile ligantın yapısına bağlı olup kompleks iyonların renk ve manyetik özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir.

## Renk

Bölüm 7’de beyaz ışığın (gün ışığı gibi) tüm renklerin birleşimi olduğunu görmüştük. Bir madde, üzerine düşen görünür ışığın tamamını soğursa siyah gözüktür. Eğer görünür ışığı hiç soğurmazsa beyaz ya da renksizdir. Bir cisim tüm ışığı soğurup sadece yeşil bileşeni yansıtırsa yeşil görünür. Ek olarak, bir cisim yeşilin *tamamlayıcı* rengi olan kırmızı hariç, tüm renkleri yansıtırsa da yeşil gözüktür (Şekil 23.18).

Yansıyan ışık için söylenenler ortamdan geçen ışık (örneğin, bir çözeltinin içinden geçen ışık) için de söylenebilir. Örneğin, hidratlaşmış bakır iyonu  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  spektrumunun turuncu bölgesindeki ışığı soğurur ve bundan dolayı  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi mavi görünür. Tekrar Bölüm 7’ye dönersek, bir fotonun enerjisi temel hal ile uyarılmış hal arasındaki farka eşit olduğundan, fotonun atoma (veya iyon; ya da bileşik) çarpması ile soğurma olur ve bir elektron daha yüksek enerjili düzeye sıçrar. Bu bilgi, elektron geçişinden kaynaklanan enerji değişimini hesaplayabilmemizi sağlar. Bir fotonun enerjisi Eşitlik (7.2)’de aşağıdaki gibi verilmiştir.

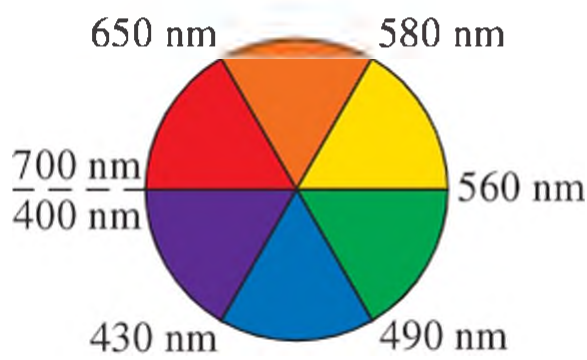
$$E = h\nu$$

Bu eşitlikte  $h$ , Planck sabiti ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) ve  $\nu$ , ışığın frekansıdır. 600 nm dalga boyu için frekans  $5,00 \times 10^{14}/\text{s}$ ’dir. Burada  $E = \Delta$  olduğundan,

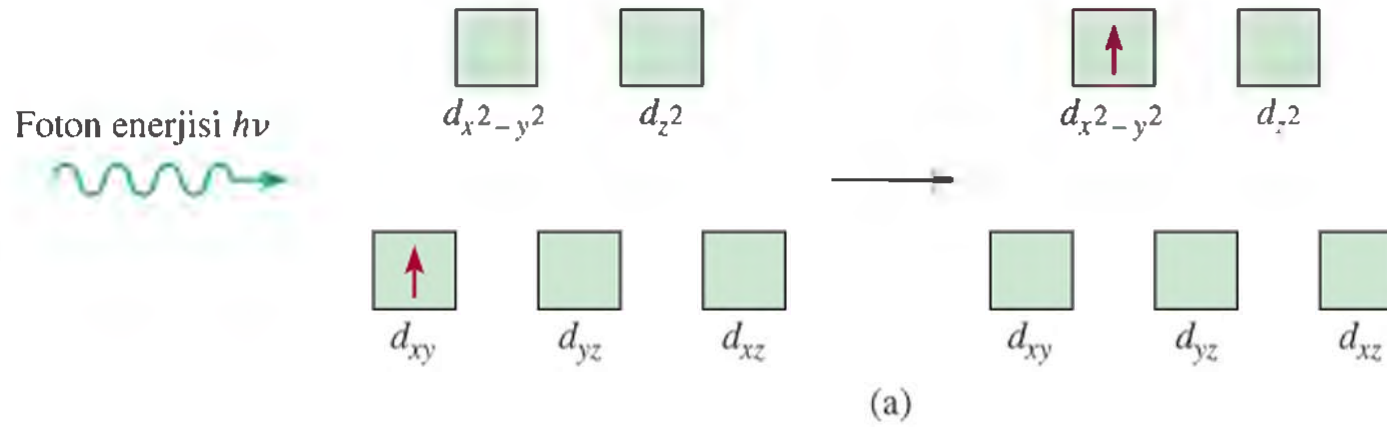
$$\begin{aligned} \Delta &= h\nu \\ &= (6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(5,00 \times 10^{14}/\text{s}) \\ &= 3,32 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

(Bu değer bir *tek* iyon tarafından soğurulan enerjidir). Bir iyon tarafından soğurulan fotonun dalga boyu, görünür bölgenin dışında kaldığında, geçen ışık gelen ışıkla aynı —beyaz— görünür ve iyon renksiz gözüktür.

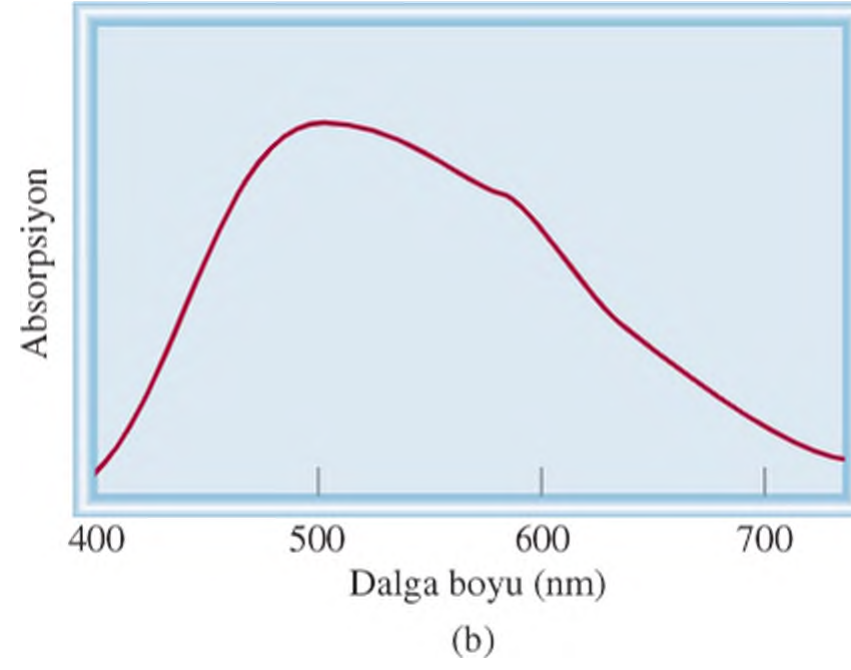
**Animasyon**  
Absorption of Color



**Şekil 23.18** Görünür dalga boyları ile bir renk çarkı. Yeşil rengi soğuran bir madde kırmızı görünür, kırmızı yeşilin tamamlayıcı rengidir.



**Şekil 23.19** (a) Foton soğurulması işlemi ve (b)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  için soğurma spektrumu. Gelen fotonun enerjisi kristal alan yarılmasına eşittir. Maksimum soğurma piki görünür bölgede, 498 nm'de ortaya çıkar.



Kristal alan yarılmasını ölçmek için en iyi yol, ışığın soğurulduğu dalga boyunu belirlemek için spektroskopiyi kullanmaktır. Bunun için  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonu iyi bir örnektir, çünkü  $\text{Ti}^{3+}$  ün sadece bir tane  $3d$  elektronu vardır (Şekil 23.19a).  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonu spektrumunun görünür bölgesinden ışık soğurur (Şekil 23.20). Maksimum soğurmanın dalga boyu 498 nm'dedir [Şekil 23.19(b)]. Bu bilgiler ile kristal alan yarılması aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\Delta = h\nu$$

(23.1)

ve

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Eşitlikteki  $c$  ışık hızı ve  $\lambda$  dalga boyudur. Böylece:

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(498 \text{ nm})(1 \times 10^{-9} \text{ m/1 nm})} = 3,99 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Renkli bir geçiş metal kompleksinde  $d-d$  geçişi mutlaka görülür.  $d^0$  ve  $d^{10}$  elektron dağılımlı iyonlar bu nedenle genellikle renksizdir.

Eşitlik (7.3),  $E = hc/\lambda$  olduğunu gösterir.



**Şekil 23.20** Bazı birinci sıra geçiş metallerinin çözeltilerinin renkleri. Soldan sağa:  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .  $\text{Sc}^{3+}$  ve  $\text{V}^{5+}$  iyonları renksizdir.



Bu enerji *bır tek*  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonunu uyarmak içindir. Eğer enerji farkı daha tanı-  
nan bir birim olan kJ/mol'e çevrilirse

$$\begin{aligned}\Delta &= (3,99 \times 10^{-19} \text{ J/ion})(6,02 \times 10^{23} \text{ iyon/mol}) \\ &= 240,000 \text{ J/mol} \\ &= 240 \text{ kJ/mol yazılabilir.}\end{aligned}$$

Aynı metalin farklı ligantlarla oluşturduğu çok sayıda kompleksin spektroskopik veri-  
lerini inceleyen kimyacılar, her ligant için kristal alan yarılmasını hesaplayarak spek-  
tokimyasal seriyi oluşturmuşlardır. **Spektrokimyasal seri**, *ligantların, d orbital enerji*  
*düzeylerini yarma yeteneklerinin artışına göre sıralanması ile oluşur*.

Spektrokimyasal serideki sıralama hangi  
metal atomu (veya iyonu) olursa olsun aynı-  
dır.



Bu ligantlar  $\Delta$ 'nın artan değerlerine göre sıralanmıştır. CO ve CN *kuvvetli alan ligant-*  
*larıdır*. Çünkü d orbital enerji düzeylerinde büyük bir yarılmaya neden olurlar.  
Halojenür iyonları ve hidroksit iyonu *zayıf alan ligantlarıdır*. Çünkü d orbitallerini  
daha az miktarda yararlar.

### Kavramların Değerlendirilmesi

$\text{Cr}^{3+}$  iyonu, nötr X ve Y ligantları ile sekizyüzlü kompleksler oluşturur.  $\text{CrX}_6^{3+}$   
mavi,  $\text{CrY}_6^{3-}$  ise sarı renklidir. Hangisi kuvvetli alan ligantıdır?

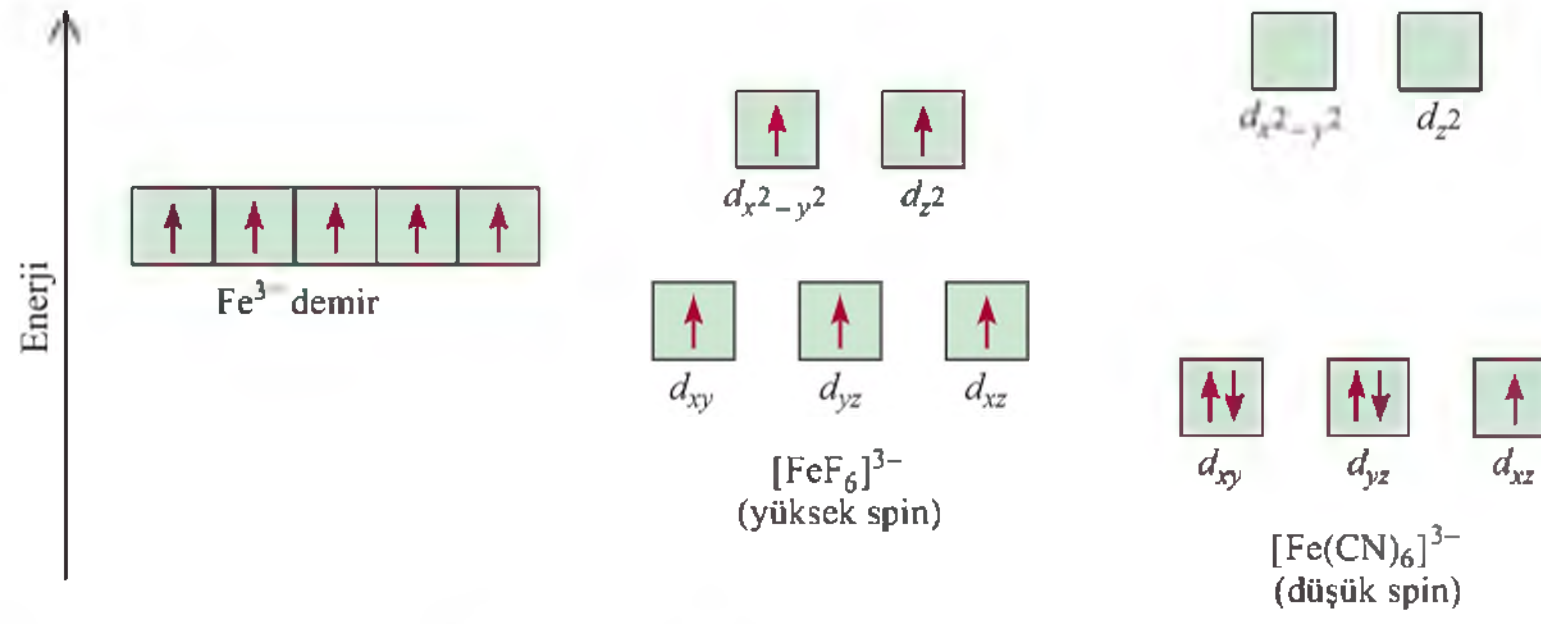
### Manyetik Özellikler

Kristal alan yarılmasının büyüklüğü bir kompleks iyonun manyetik özelliklerini de  
belirler.  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iyonu, sadece bir tane d elektronu taşıdığından, her zaman para-  
manyetiktir. Fakat birkaç tane d elektronu olan bir iyon için durum çok kesin de-  
ğildir. Örnek olarak sekizyüzlü kompleksler,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  ve  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  verilebilir (Şekil  
23.21).  $\text{Fe}^{3+}$  ün elektron dağılımı  $[\text{Ar}]3d^5$  dir ve beş d elektronunu d orbitalleri ara-  
sında dağıtmak için olası iki yol mevcuttur. Hund kuralına (bak. Kesim 7.8) göre  
elektronlar 5 ayrı orbitale paralel spinli olarak yerleştiğinde maksimum kararlılık  
ortaya çıkar. Fakat bu düzenleme ancak, beş d elektronundan ikisinin daha yüksek  
enerjili  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{z^2}$  orbitallerine çıkartılması ile başarılabilir. Eğer beş elektronun  
hepsi  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  ve  $d_{zx}$  orbitallerine girerse böyle bir enerji ihtiyacı ortaya çıkmaz. Bu  
durumda Pauli dışlama ilkesine (s. 305) göre sadece bir eşleşmemiş elektron vardır.

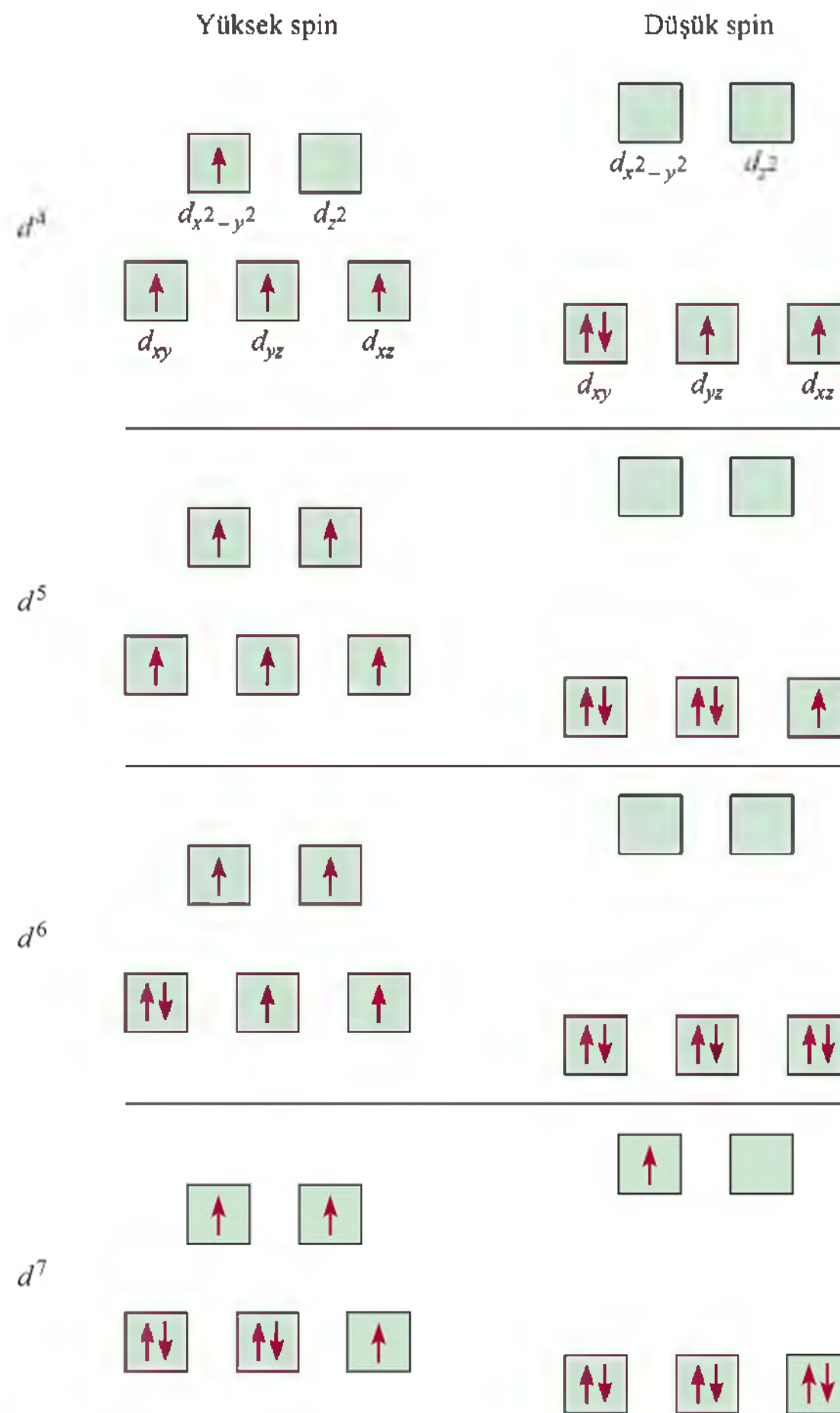
Şekil 23.22 düşük ve yüksek spin komplekslerinin sonucu olarak, elektronların d  
orbitalleri arasında dağılımını göstermektedir. Elektronların gerçek düzenlenmesini şu  
iki etkinin yarışması belirler: maksimum sayıda paralel spine sahip olmanın kazandı-  
dığı kararlılığın büyüklüğü ve elektronları daha yüksekteki d orbitallerine yerleştir-  
mek için gerekli enerji miktarı.  $\text{F}^-$ , bir zayıf-alan ligantı olduğundan beş d elektronu,  
beş ayrı d orbitaline paralel spinli olarak girer ve yüksek spin kompleksi oluşur (bak.  
Şekil 23.21). Diğer taraftan siyanür iyonu kuvvetli-alan ligantıdır, bu nedenle d elekt-  
ronlarının beşinin de daha aşağıdaki d orbitallerine girmesi enerji açısından tercih edi-  
li ve böylece bir düşük-spin kompleksi oluşur. Yüksek spin kompleksleri, düşük spin  
komplekslerinden daha paramanyetiktir.

Bir kompleksteki eşleşmemiş elektronların (veya spinlerin) sayısı manyetik  
ölçümlerle bulunabilir ve genellikle deneysel bulgular kristal alan yarılmasına daya-

Bir kompleks iyonun manyetik özellikleri,  
eşleşmemiş elektronların sayısına bağlıdır.



Şekil 23.21  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  ve  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  kompleks iyonları için enerji düzeyi diyagramları.



Şekil 23.22  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  ve  $d^7$  elektron dizilişine sahip sekizyüzlü komplekslerde yüksek spin ve düşük spin için orbital diyagramları.  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  ve  $d^{10}$  için böyle bir ayırım ortaya çıkmaz.



narak yapılan tahminleri destekler. Ayrıca yüksek ve düşük spin kompleksleri arasındaki ayrım. Şekil 23.22’de görüldüğü gibi, sadece metal iyonunun üçten fazla ve sekizden az  $d$  elektronu içerdiği durumlarda ortaya çıkar.

### Örnek 23.4

$[\text{Cr(en)}_3]^{2+}$  iyonundaki eşleşmemiş spinlerin(elektronların) sayısını öngörünüz.

**İzlenecek Yol** Bir kompleks iyonun manyetik özellikleri ligantların kuvvetine bağlıdır.  $d$  orbital enerji düzeyleri arasında büyük bir yarılmaya sebep olan kuvvetli alan ligantları düşük spin kompleksleri oluşturur.  $d$  orbital enerji düzeyleri arasında daha az miktarda yarılmaya sebep olan zayıf alan ligantları yüksek spin kompleksleri oluşturur.

**Çözüm**  $\text{Cr}^{2+}$  nin elektron dağılımı  $[\text{Ar}]3d^4$  dir. “en” kuvvetli alan ligantı olduğundan  $[\text{Cr(en)}_3]^{2+}$  nin düşük spinli bir kompleks olacağı tahmin edilebilir. Şekil 23.22’ye göre dört  $d$  elektronunun hepsi düşük enerjili  $d$  orbitallerinde ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  ve  $d_{xz}$ ) bulunacağından, iki eşleşmemiş spin (elektron) olacaktır.

**Alıştırma**  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  de kaç tane eşleşmemiş elektron vardır? ( $\text{H}_2\text{O}$  zayıf alan ligantıdır.)

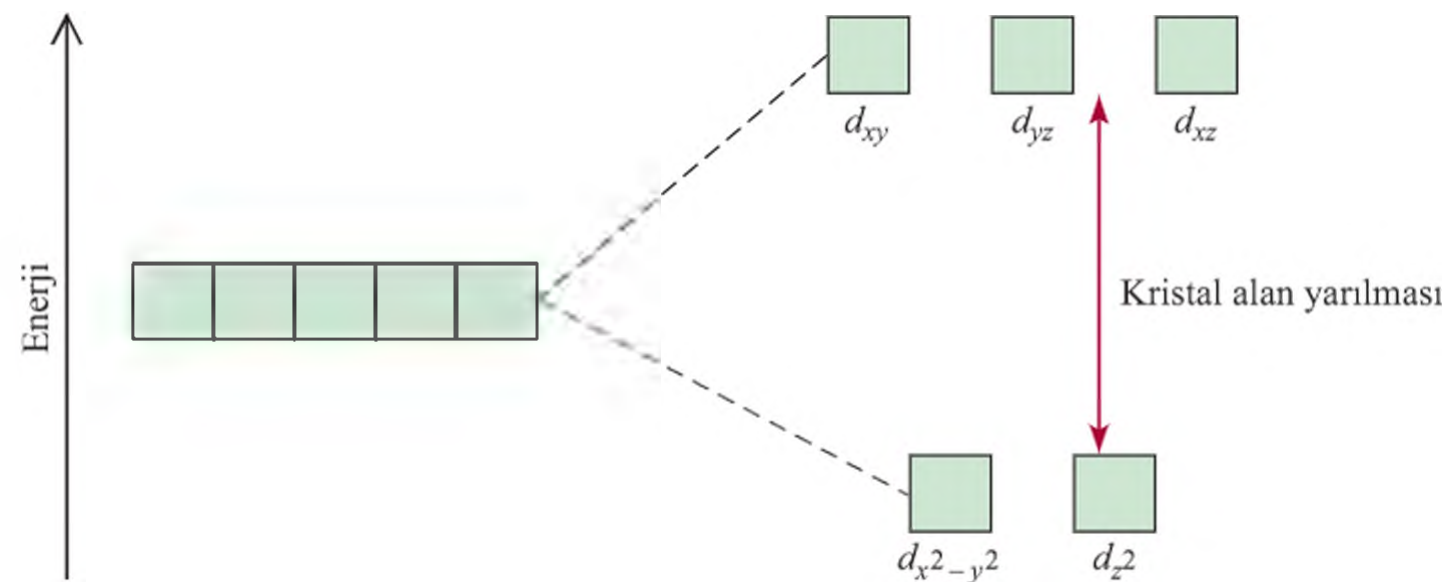
Berzer problem: 23.35

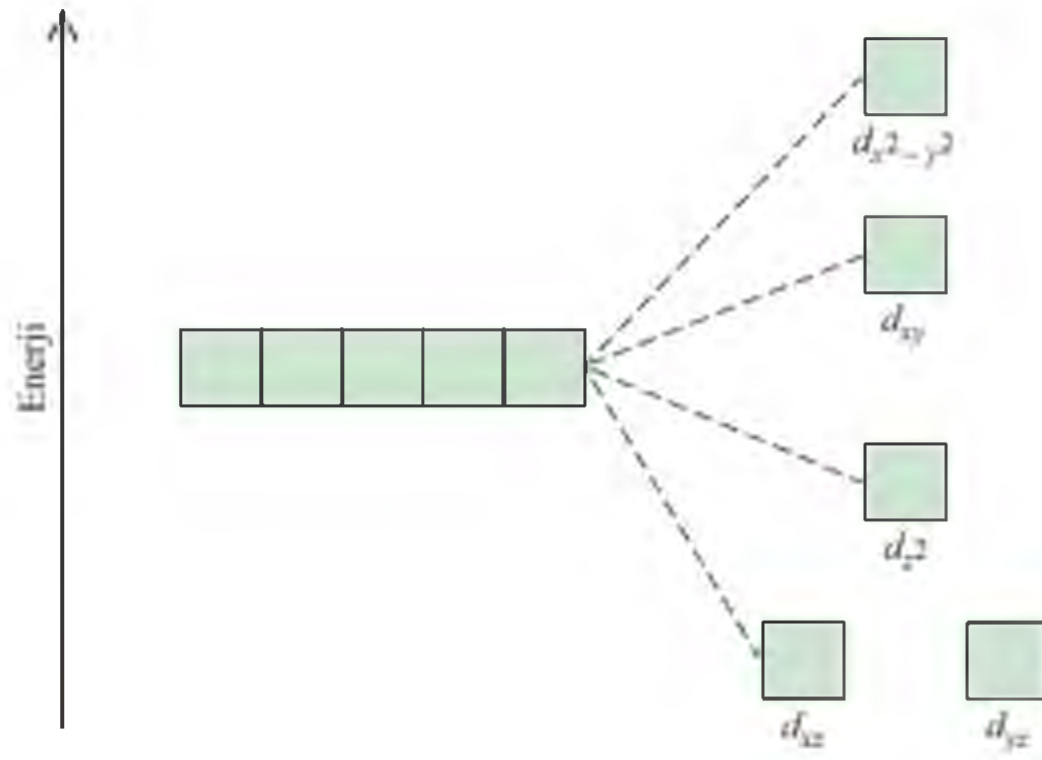
### Dörtüzlü ve Kare Düzlem Kompleksler

Buraya kadar sekizyüzlü kompleksler üzerine durduk. Diğer iki tip komplekste de —dörtüzlü ve kare düzlem—  $d$  orbital enerji düzeyinin yarılmaları, kristal alan kuramı ile başarılı bir şekilde açıklanabilir. Gerçekte bir dörtüzlü iyon için yarılmaları, sekizyüzlü kompleksler için olan yarılmaların tersidir. Bu durumda  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  ve  $d_{xz}$  orbitalleri ligantlara daha yakın olarak yönelmişlerdir ve bu nedenle  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{z^2}$  orbitallerinden daha yüksek enerjilidirler (Şekil 23.23). Dörtüzlü komplekslerin hepsi yüksek-spin kompleksleridir. Muhtemelen dörtüzlü düzenlenme ile metal-ligant etkileşimlerinin büyüklüğü azalmakta, bu da daha düşük  $\Delta$  değerlerine neden olmaktadır. Bu, kabul edilebilir bir tahmindir, çünkü dörtüzlü komplekslerde ligantların sayısı daha azdır.

Şekil 23.24’de görüldüğü gibi, kare düzlem komplekslerdeki yarılmaların şekli üç yapının en karmaşık olanıdır. Basitçe  $d_{x^2-y^2}$  orbitali en yüksek enerjiye sahiptir (sekizyüzlü yapıda olduğu gibi), sonraki yüksek enerjili orbital de  $d_{xy}$  dir. Ancak  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerinin yerleri kolayca belirlenemez ve hesaplanması gereklidir.

**Şekil 23.23** Bir dörtüzlü komplekste  $d$  orbitalleri arasındaki kristal alan yarılmaları.





**Şekil 23.24** Bir kare düzlem kompleksin enerji düzeyi diyagramı. Enerji düzeylerinin sayısı ikiden fazla olduğundan, sekizyüzlü ve dörtyüzlü komplekslerde belirlenebilen kristal alan yarılması bu tip komplekslerde belirlenemez.

## 23.6 Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri

Kompleks iyonlar çözeltide ligant değişmesi (veya yer değiştirme) tepkimeleri verirler. Bu tepkimelerin hızları, metal iyonuna ve ligantlara bağlı olarak, geniş bir aralıkta değişir.

Ligant değişmesi tepkimeleri incelenirken, kompleks iyonun kararlılığı ile *kinetik tepkinlik* denilen tepkime verme yatkınlığını karıştırmamak gerekir. Kararlılık bir termodinamik özelliktir ve türlerle ilgili oluşma sabiti  $K_{ol}$  (bak.s.758) olarak ölçülür. Örneğin tetrasiyanonikelat(II) kompleks iyonunun kararlı olduğu söylenir, çünkü büyük bir oluşma sabitine sahiptir ( $K_{ol} \sim 1 \times 10^{30}$ ).

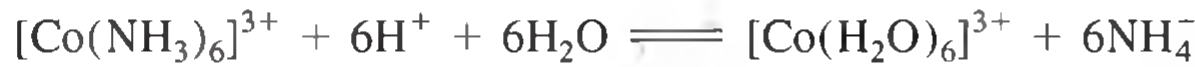


Kimyacılar, radyoaktif karbon-14 ile etiketlenmiş siyanür iyonları kullanarak  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  nın çözeltide çok hızlı bir iyon yer değiştirmesine uğradığını göstermişlerdir. Aşağıdaki denge neredeyse türlerin karıştırıldığı anda oluşur:



Burada, \* işareti  $^{14}\text{C}$  atomunu göstermektedir. Tetrasiyanonikelat(II) iyonu gibi komplekslere *tepkin (labil) kompleksler* denir. Çünkü bunlar *hızlı ligant yer değiştirme tepkimelerine uğrar*. Bundan dolayı, termodinamikçe kararlı olan bir türün (bu, yüksek bir oluşma sabitine sahip demektir) tepkime verme yatkınlığının düşük olması gerekmez. (Kesim 13.4'de daha küçük aktifleşme enerjisinin, daha büyük hız sabiti ve daha büyük hız demek olduğu görmüştük)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  asidik çözeltide termodinamikçe *kararsız* bir komplekstir ve tepkimenin denge sabiti yaklaşık  $1 \times 10^{20}$  dir:



Dengeye ulaşıldığında  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  iyonunun derişimi çok düşüktür. Çünkü kararlılık sabiti olan  $K_{ol}$  büyüktür. Ancak  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  iyonunun inertliğinden dolayı tepkimenin tamamlanması günler sürer. Bu örnekte olduğu gibi *çok yavaş yer değiştirme tepkimesine uğrayan* (saatlerce hatta günlerce süren) komplekslere **inert kompleksler** denir. Bu durum termodinamikçe kararsız olan bir türün, tepkime verme yatkınlığının yüksek olması anlamına gelmediğini gösterir. Tepkime hızını belirleyen aktifleşme enerjisidir ve yukarıdaki tepkimede aktifleşme enerjisi büyüktür.

Dengede, kompleks iyon içerisinde  $^*\text{CN}^-$  iyonlarının dağılımı söz konusudur.

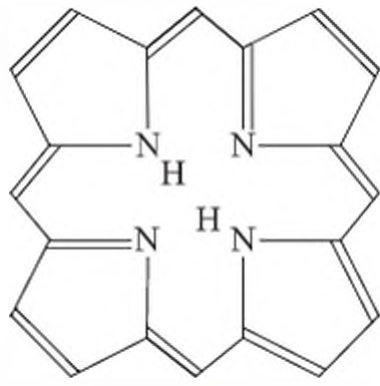


## Canlı Sistemlerde Koordinasyon Bileşikleri

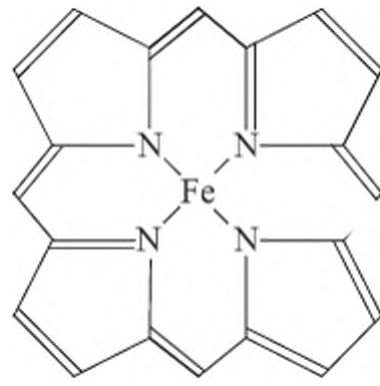
**K**oordinasyon bileşikleri bitki ve hayvanlarda önemli rol oynar. Koordinasyon bileşikleri elektron aktarımında aracı olarak, katalizör olarak ve fotosentezde oksijenin taşınması ve depolanması için elzemdirler. Bu kısımda demir ve magnezyum içeren koordinasyon bileşiklerine odaklanacağız.

Hemoglobin, metabolik işlemlerde oksijen taşıyıcı ana işlevinden dolayı, muhtemelen üzerinde en çok çalışılan proteindir. Bu molekül, *altbirimler* denen dört katlı uzun zincirler içerir. Hemoglobin, kan içindeki oksijeni akciğerlerden dokulara taşır ve oksijen moleküllerini miyoglobine iletir. Sadece tek alt birimden oluşmuş olan miyoglobin, kaslardaki metabolik işlemler için oksijeni depolar.

Porfin molekülü, hemoglobin yapısının önemli bir parçasını oluşturur. Porfin metale koordine olurken, moleküldeki dört azot atomundan ikisine bağlanmış olan  $H^+$  iyonları yerinden çıkar ve burayı metale bırakır. Porfinden türemiş olan kompleks-

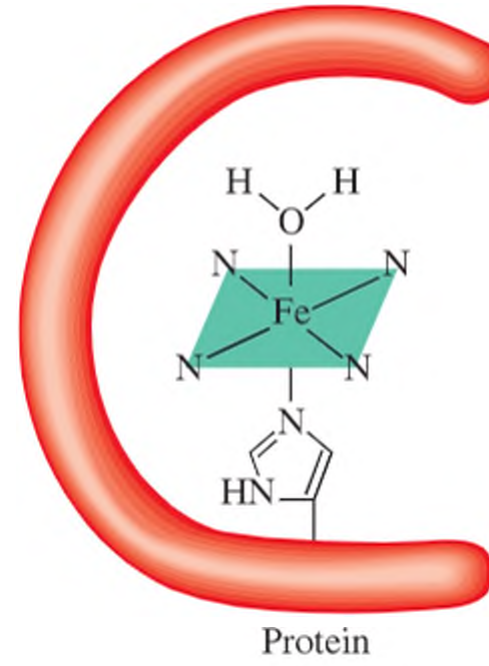


Porfin

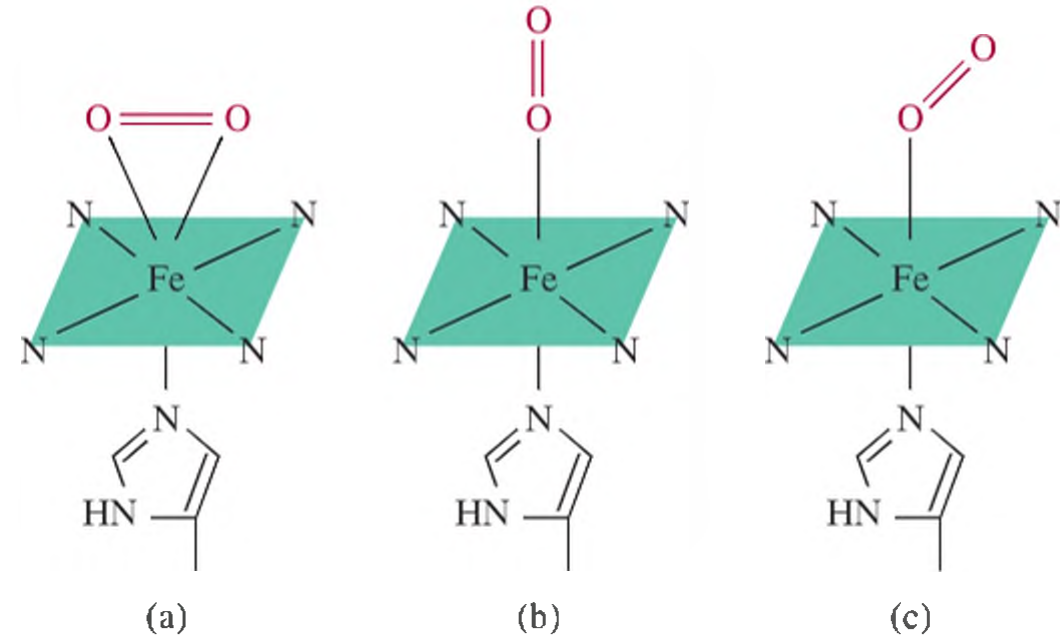


$Fe^{2+}$ -porfirin

Porfin molekülünün basitleştirilmiş yapısı ve  $Fe^{2+}$ -porfirin kompleksi.



Hemoglobindeki hem grubu,  $Fe^{2+}$  iyonu hem grubunun azot atomlarına koordine olmuştur. Porfirinin altındaki ligant proteine bağlı histidin grubudur. Altıncı ligant su molekülüdür.



Moleküler oksijenin hemoglobindeki hem grubuna bağlanabileceği üç olası yol vardır. (a)'da görülen yapıda koordinasyon sayısı 7'dir ve bu  $Fe(II)$  kompleksleri için pek beklenmeyen bir yapıdır. (b)'deki ucu açık düzenlenme en uygunu gibi gözükse de deliller doğru yapı olarak (c) yapısını işaret etmektedir. (c)'de görülen yapı en akla yatkın olandır.

$Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Pt^{2+}$  içeren komplekslerin hemen hemen tümü kinetikçe inerttir. Ligant yer değişimi yavaş olduğundan çözeltilerinde incelenmeleri kolaydır. Sonuç olarak, koordinasyon bileşiklerinde izomerlik, yapı ve bağlanma ile ilgili bilgilerimiz büyük oranda bu bileşiklerle yapılan çalışmalardan elde edilmiştir.

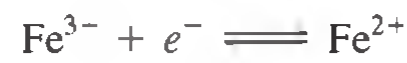
## 23.7 Koordinasyon Bileşiklerinin Uygulamaları

Koordinasyon bileşikleri canlı sistemlerde bulunurlar ve evlerde, endüstride ve eczacılıkta yaygın olarak kullanılırlar. Burada ve yukarıdaki "Kimya İşbaşında" okuma parçasında birkaç örnek verilmektedir.

lere *porfirinler* denir. Demir-porfirin birleşimi *hem* grubu olarak adlandırılır. *Hem* grubundaki demir +2 yükseltgenme basamağındadır. Demir, porfin grubundaki dört azot atomuna ve proteine bağlı bir liganttaki bir azot donör atomuna daha bağlanmış. Sekizyüzlü kompleksi tamamlamak için  $Fe^{2+}$  iyonuna bağlanmış altıncı ligant, zincirin karşı tarafındaki bir su molekülüdür. Bu hemoglobin molekülüne *deoksihemoglobin* denir ve kirli kana mavimsi renk tonunu verir. Su molekülü kolayca moleküler oksijen ile yer değiştirir ve temiz kandaki kırmızı oksihemoglobin oluşur. Her alt birimde bir *hem* grubu vardır, böylece her bir hemoglobin molekülü dört  $O_2$  molekülü taşıyabilir.

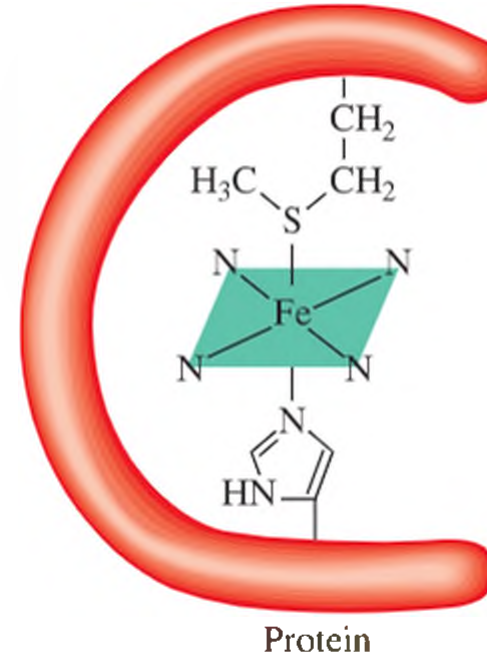
Oksihemoglobin için üç olası yapı vardır. Oksijen molekülünün porfirin grubuna göre düzenlenme biçimi bugün hala netleşmiş değildir. Deneysel kanıtların çoğu O ve Fe arasındaki bağın *hem* grubuna göre eğik (açısal) olduğunu ileri sürmektedir.

Porfirin grubu çok etkin bir şelatlaştırıcıdır ve birçok biyolojik sistemde bulunması şaşırtıcı değildir. Demir-*hem* kompleksi *sitokromlar* denen başka bir sınıf proteinlerde de bulunur. Bu proteinlerde demir sekizyüzlü bir kompleks oluşturur. Ancak, histidin ve metiyonin gruplarının her ikisi de metal iyonuna sıkıca bağlanmış olduğundan, oksijen veya başka bir ligantla yer değiştirmeleri mümkün değildir. Aksine sitokromlar metabolik işlemler için elzem olan elektron taşıyıcıları olarak davranırlar. Sitokromlarda demir hızlı ve tersinir bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesine uğrar:

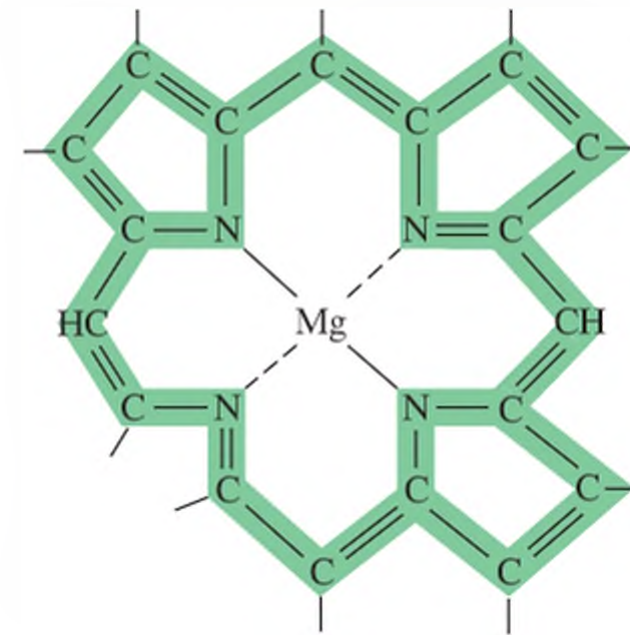


Bu tepkime karbohidratlar gibi organik moleküllerin yükseltgenmesine eşlik eder.

Bitkilerde fotosentez için gerekli olan klorofil molekülü de porfirin halkası içerir. Ancak, bu kez metal  $Fe^{2+}$  den ziyade  $Mg^{2+}$ 'dir.



Sitokrom c'deki hem grubu. Porfirinin üstünde ve altındaki ligantlar sırasıyla proteinin metiyonin ve histidin gruplarıdır.



Klorofildeki porfirin yapısı. Noktalı çizgiler koordine kovalent bağları göstermektedir. Molekülde elektronların dağıldığı kısım renkli gösterilmiştir.

## Metalurji

Gümüş ve altının siyanür kompleksleri oluşturarak özütlenmesi (s.967) ve nikelin saflaştırılmasında metalın gaz halindeki  $Ni(CO)_4$ 'e dönüştürülmesi (s. 939), koordinasyon bileşiklerinin metalurji işlemlerinde kullanılmasına ait iki tipik örnektir.

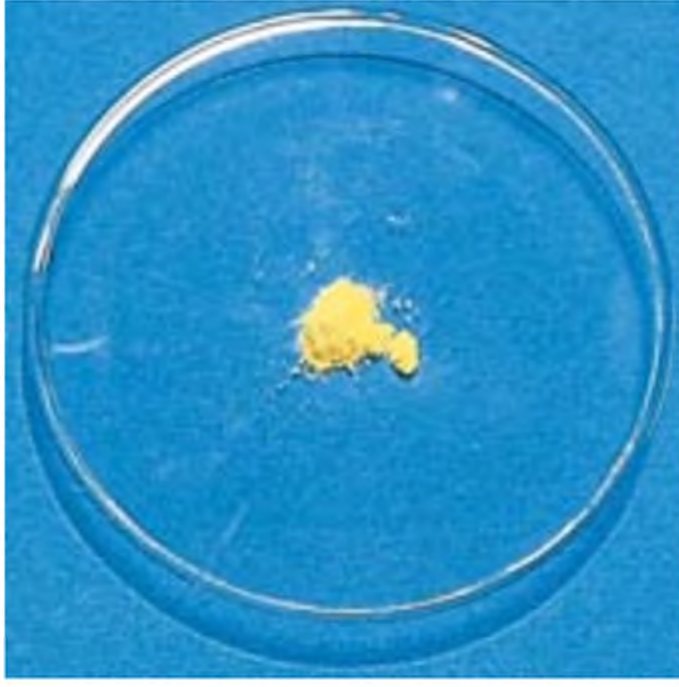
## Tedavi Edici Kompleksleştiriciler

Daha önce de söz ettiğimiz gibi şelatlaştırıcı bir reaktif olan EDTA kurşun zehirlenmelerinde kullanılır. Bazı platin içeren bileşikler kanserli hücrelerin büyümesini etkin şekilde yavaşlatır. Özel bir hal s.1020'de tartışılmıştır.



## Cisplatin- Antikanser İlacı

Büyük bilimsel buluşlarda şansın da genellikle bir rolü vardır, ancak şans eseri buluşun önemini anlamak ve ondan yararlanmak için donanımlı ve uyanık olmak gerekir. İşte 1964'de böyle bir olay oldu. Michigan State Üniversitesi'nden biyofizikçi Barnett Rosenberg ve araştırma grubu, bakteri büyümesine elektriksel alanın etkisi üzerine çalışıyorlardı. Bir bakteri kültürünü iki platin elektrot arasında askıya alarak içinden



Cisplatin, kanser hastalarına damardan verilen, parlak sarı renkli bir bileşiktir.

elektrik akımı geçirdiler. Bir saat kadar sonra, beklenmedik bir şekilde bakteri hücrelerinin bölünmesinin durduğunu keşfettiler. Bakteri kültüründen özütlenen, platin içeren maddenin hücre bölünmesini durdurduğunu belirlemeleri uzun sürmedi.

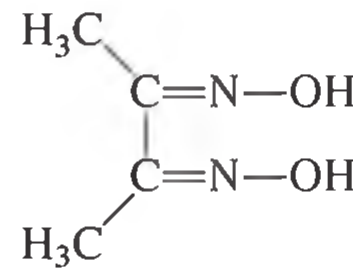
Rosenberg platin bileşiğinin antikanser ajanı olarak kullanılabileceği sonucuna vardı. Çünkü kanser, hastalanmış yani kanserli hücrelerin kontrol dışı büyümesi ile ilgiliydi. Böylece bileşiği tanımlamak için çalışmaya koyuldu. Elektroliz sırasında çözeltide amonyak ve klorür iyonlarının olduğu bilindiğinden, Rosenberg çok sayıda amonyak ve klorür içeren platin bileşiği sentezledi. Hücre bölünmesini durduran en etkin maddenin cisplatin de denilen *cis*-diamindikloroplatin(II)  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  olduğunu kanıtladı.

Cisplatinin etki mekanizması, genetik şifreyi içeren DNA (deoksiribonükleik asit) molekülü ile şelatlaşmasıdır. Hücre bölünmesi sırasında, yeni hücrenin ana hücrenin tıpatıp aynısı olması için, çift sarmallı DNA iki tane tekli sarmala bölünür.

X- ışını çalışmaları cisplatinin DNA'ya çapraz bağlar oluşturarak bağlandığını göstermiştir. Çapraz bağlar cisplatindeki iki klorürün, DNA'nın aynı sarmalındaki komşu guanin bazlarının azot atomları ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuştur (Guanin DNA'daki dört bazdan biridir. Şekil 25.17'ye bakınız.). Sonuç olarak, çift sarmallı yapı bağlanma bölgelerinde açılmal bir düzenlenmeye uğrar. Bilim insanları bu yapısal bozulmanın, hücre bölünmesinin durdurulmasında anahtar faktör olduğuna inanmaktadırlar. Tahrip olmuş hücre vücudun bağışıklık sistemi

## Kimyasal Analiz

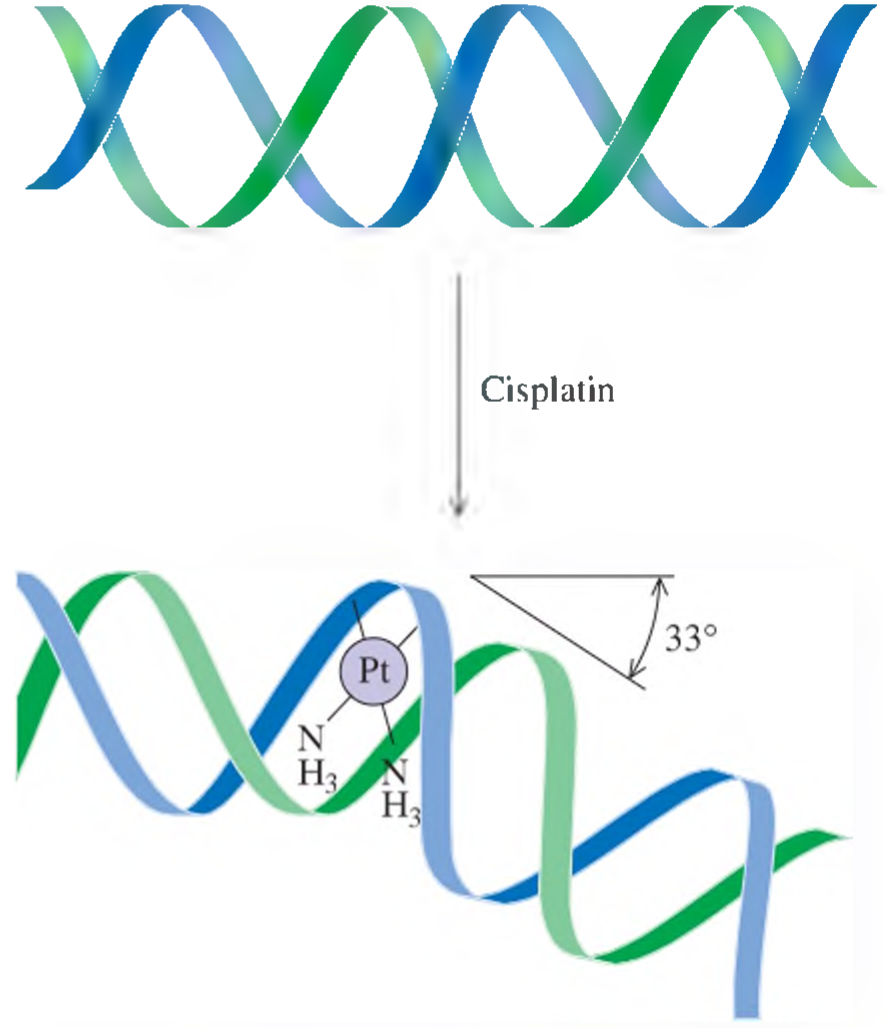
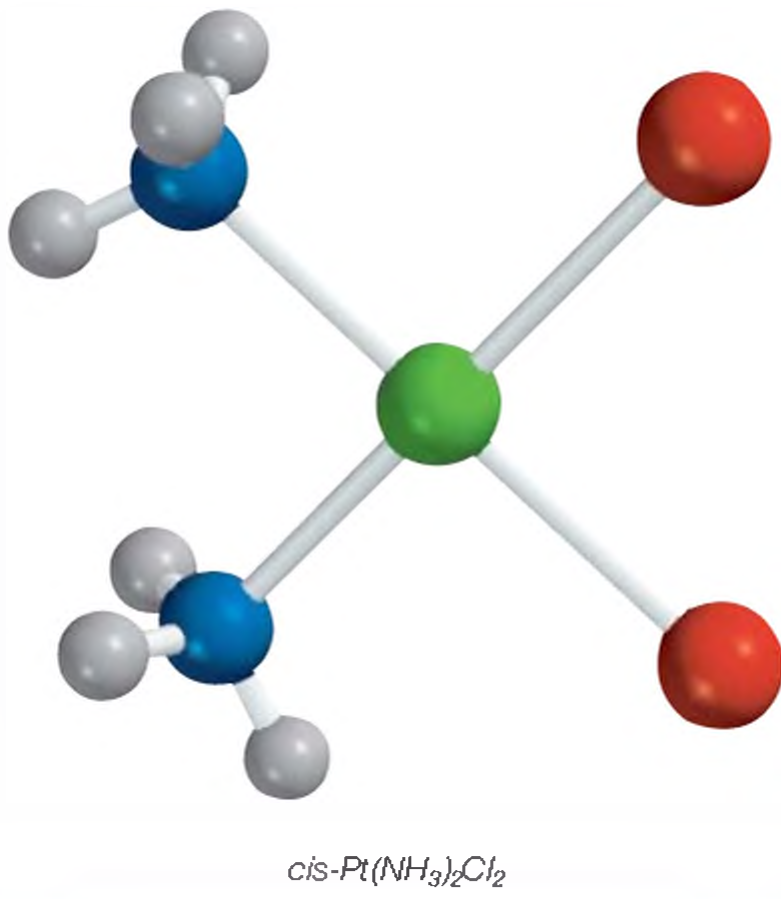
EDTA'nın çok sayıda metal iyonuna karşı (özellikle 2+ ve 3+ iyonlar) yüksek ilgisi olmasına rağmen, diğer şelatlar bağlanmada çok seçicidir. Örneğin dimetilglioksim,



Bis(dimetilglioksimate)nikel(II)'nin sudaki süspansiyonu.

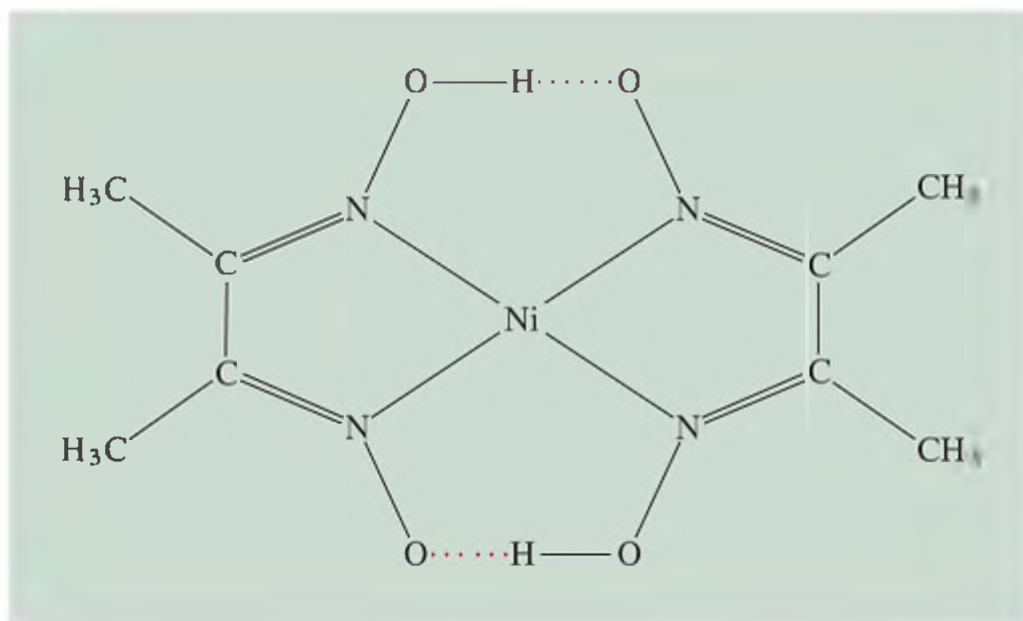
$Ni^{2+}$  ile kiremit kırmızısı,  $Pd^{2+}$  ile parlak sarı katı oluşturur. Bu karakteristik renkler nitel analizde nikel ve palladyumun belirlenmesinde kullanılır. Hatta iyonların gravimetrik nicel analizleri (bak. Kesim 4.6.) aşağıdaki gibi belirlenebilir.  $Ni^{2+}$  iyonları içeren çözeltiye aşırı miktarda dimetilglioksim ayırıcı konur ve kiremit kırmızısı

tarafından imha edilir. Cisplatinin DNA'ya bağlanabilmesi için her iki Cl atomunun da kompleksin aynı tarafında olması gereklidir. Bileşiğin *trans* izomeri antikanser ilacı olarak kesinlikle hiç etkili değildir. Ne yazık ki, cisplatin, ağır böbrek yetmezliğini de içeren tehlikeli yan etkilere sebep olabilir. Bu nedenle devam eden araştırma çabaları, sağlıklı dokulara en az zarar vererek kanserli hücreleri imha eden kompleksler bulunması üzerinedir.



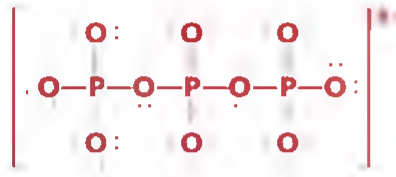
*Cisplatin kanser hücrelerinin kendilerini tekrarlama yeteneğini yok eder. Bunu DNA'larının düzenlenmesini değiştirerek yapar. DNA'nın bir sarmalına iki uçtan bağlanır. Bu durum sarmalın geri kalan kısmı ile yaklaşık 33°'lik bir açı oluşmasına neden olur. Bu DNA katılma ürününün yapısı, MIT'de Prof. Stephen Lippard ve ekibi tarafından aydınlatılmıştır.*

çökelek oluşur. Çökelek süzülür, kurutulur ve tartılır. Kompleksin bilinen formülünden (Şekil 23.25) orijinal çözeltideki nikel miktarı kolayca hesaplanabilir.



**Şekil 23.25** *Nikel dimetilgliksim. Tüm yapı hidrojen bağları ile kararlı hale getirilir.*





Tripolifosfat iyonu.

## Deterjanlar

Sert sularda sabunun temizleme etkisi, sudaki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının sabun molekülleri ile çözünmeyen tuzlar veya pıhtı oluşturma tepkimesi nedeniyle engellenir. 1940'ların sonlarında deterjan endüstrisi ana maddesi sodyum tripolifosfat olan yeni bir "yapılandırıcı"yı piyasaya sürdü. Tripolifosfat iyonu etkin bir şelatlaştırıcı olup  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları ile çözünabilir kompleksler oluşturur. Sodyum tripolifosfat deterjan endüstrisinde devrim yaptı. Ancak, fosfatlar bitkiler için besin olduğundan, nehir ve göllere boşalan fosfatlı atık sular yosunların büyümesine ve oksijenin tükenmesine neden oldu. Bu şartlarda er ya da geç sulardaki yaşamın neredeyse tümtü yok olur. Bu işlem *ötrafikasyon* olarak adlandırılır. Sonuçta Birleşik Devletler'deki bazı eyaletler 1970'lerden itibaren fosfatlı deterjanları yasakladılar ve üreticiler fosfatsız ürünler geliştirdiler.

## Anahtar Kavramlar

$$\Delta = h\nu \quad (23.1)$$

Kristal-alan yarılması

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Geçiş metalleri genellikle tam dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahiptir ve kompleks oluşturma eğilimini gösterirler. Kompleks iyon içeren bileşiklere koordinasyon bileşikler denir.
2. Birinci sıra geçiş metalleri (skandiyumdan bakıra kadar) tüm geçiş metallerinin en çok bilinenleridir ve kimyasal özellikleri tüm geçiş elementlerine mal edilir.
3. Kompleks iyonlar, ligantlar tarafından sarılmış bir metal iyonundan meydana gelmiştir. Ligantlardaki donör (verici) atomlarının her biri merkez metal iyonuna bir elektron çifti ile katkıda bulunur.
4. Koordinasyon bileşiklerinin geometrik izomerleri ve/veya enantiyomerleri olabilir.
5. Kristal alan kuramı komplekslerdeki bağlanmayı elektrostatik etkileşimlere dayanarak açıklar. Kristal alan kuramına göre, sekizyüzlü komplekslerde  $d$  orbitalleri iki yüksek-enerjili ve üç düşük-enerjili orbitale yarılr. Bu iki grup  $d$  orbitali arasındaki enerji farkı kristal alan yarılmasıdır.
6. Kuvvetli alan ligantları büyük; zayıf alan ligantları ise küçük kristal alan yarılmasına neden olurlar. Elektron spinleri, zayıf alan ligantları ile paralel, kuvvetli alan ligantları ile eşleşmiş olma eğilimindedir. Elektronları yukarıdaki  $d$  orbitallerine uyarmak için daha fazla enerji verilmesi gerekir.
7. Kompleks iyonlar çözeltide ligant yer değiştirme tepkimeleri verirler.
8. Koordinasyon bileşikler birçok farklı alanda kullanılırlar, örneğin metal zehirlenmelerinde antidot olarak ve kimyasal analizlerde kullanılırlar.

## Anahtar Kelimeler

Enantiyomerler, s. 1009

Geometrik izomerler, s. 1008

İnert kompleks, s. 1017

Kiral, s. 1009

Koordinasyon bileşiği, s. 1002

Koordinasyon sayısı, s. 1003

Kristal alan yarılması ( $\Delta$ ), s. 1012

Ligant, s. 1002

Optik izomerler, s. 1009

Polarimetre, s. 1009

Rasemik karışım, s. 1009

Spektrokimyasal seriler, s.

1014

Stereoizomerler, s. 1008

Şelatlaştırıcı, s. 1004

Tepkin (Labil)kompleks, s. 1017

Verici (Donör) atom, s. 1003

## Sorular ve Problemler

### Geçiş Metallerinin Özellikleri

#### Tarama Soruları

- 23.1 Bir geçiş metalinin bir baş grup metalinden farkı nedir?
- 23.2 Neden çinko bir geçiş metali olarak düşünülmez?
- 23.3 Skandiyumdan bakıra doğru atom yarıçaplarının neden yavaş yavaş azaldığını açıklayınız.
- 23.4 Birinci sıra geçiş metallerinin temel haldeki elektron dağılımlarını yazınız ve düzensizlikleri açıklayınız.
- 23.5 Şu iyonların elektron dağılımlarını yazınız:  $V^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ .
- 23.6 Niçin geçiş metalleri diğer elementlerden daha fazla yükseltgenme basamağına sahiptir?
- 23.7 Skandiyumdan bakıra kadar en yüksek yükseltgenme basamağını belirtiniz.
- 23.8 Krom niçin standart indirgenme potansiyeline göre beklenenden daha az etkin görünür?

### Koordinasyon Bileşikleri

#### Tarama Soruları

- 23.9 Şu terimleri tanımlayınız: koordinasyon bileşiği, ligant, donör (verici) atom, koordinasyon sayısı, şelatlatıcı.
- 23.10 Bir metal atomu ile bir donör atom arasındaki etkileşimi Lewis asit-baz tanımına dayanarak açıklayınız.

#### Problemler

- 23.11  $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{2+}$  kompleks iyonu için aşağıdaki boşlukları doldurunuz. (a) "en" terimi \_\_\_\_\_ in kısaltmasıdır. (b) Co'nun yükseltgenme basamağı \_\_\_\_\_ dir. (c) Co'nun koordinasyon sayısı \_\_\_\_\_ (d) \_\_\_\_\_ iki dişli bir liganttır.
- 23.12  $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$  kompleks iyonu için aşağıdaki boşlukları doldurunuz. (a) Cr'un yükseltgenme basamağı \_\_\_\_\_ (b) Cr'un koordinasyon sayısı \_\_\_\_\_ (c) \_\_\_\_\_ iki dişli liganttır.
- 23.13 Aşağıdaki türlerde metallerin yükseltgenme basamaklarını bulunuz. (a)  $K_3[Fe(CN)_6]$ , (b)  $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ , (c)  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .
- 23.14 Aşağıdaki türlerde metallerin yükseltgenme basamaklarını bulunuz. (a)  $Na_2MoO_4$ , (b)  $MgWO_4$ , (c)  $Fe(CO)_5$ .
- 23.15 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin sistematik adları nedir?
- (a)  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  (c)  $[Co(en)_2Br_2]^+$   
 (b)  $Cr(NH_3)_3Cl_3$  (d)  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

- 23.16 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin sistematik adları nedir?

- (a)  $[cis-Co(en)_2Cl_2]^+$   
 (b)  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$   
 (c)  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

- 23.17 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin her birinin formülünü yazınız: (a) tetrahidroksoçinkat(II), (b) pentaakuaklorokrom (III) klorür, (c) tetrabromokuprat(II), (d) etilendiamintetraasetatoferrat(II).

- 23.18 Aşağıdaki iyon ve bileşiklerin her birinin formülünü yazınız: (a) bis(etilendiamin) diklorokrom (III), (b) pentakarbonildemir (0), (c) potasyumtetrasiyano-kuprat (II), (d) tetraminakuaklorokobalt(III) klorür.

### Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

#### Tarama Soruları

- 23.19 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: stereoizomerler, geometrik izomerler, optik izomerler, düzlem-polarize ışık.
- 23.20 Aşağıdaki yapıların hangileri geometrik izomerlik gösterebilir? (a) doğrusal, (b) kare düzlem, (c) dört-yüzlü, (d) sekizyüzlü.
- 23.21 Bir molekülün kiral olup olmadığını belirleyen nedir? Polarimetre bir molekülün kiralliğini nasıl ölçer?
- 23.22 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: (a) enantiyomerler, (b) rasemik karışımlar.

#### Problemler

- 23.23 Kompleks iyon  $[Ni(CN)_2Br_2]^{2-}$  kare düzlem geometriye sahiptir. Bu kompleksin geometrik izomerlerini çiziniz.
- 23.24 Aşağıdaki türlerin her birinin kaç tane geometrik izomeri vardır? (a)  $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$ , (b)  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ .
- 23.25 Aşağıdaki kobalt komplekslerinin her birinin geometrik ve optik izomerlerini çiziniz.  
 (a)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$   
 (b)  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$   
 (c)  $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$
- 23.26 Aşağıdaki kobalt komplekslerinin her birinin geometrik ve optik izomerlerinin yapısını çiziniz:  
 (a)  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^-$ , (b)  $[Co(en)_3]^{3+}$ .

### Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma

#### Tarama Soruları

- 23.27 Kristal alan kuramını kısaca açıklayınız.
- 23.28 Aşağıdaki terimleri tanımlayınız: kristal alan yarılmaması, yüksek spin kompleksi, düşük spin kompleksi, spektrokimyasal seriler.



- 23.29 Bir koordinasyon bileşiğindeki rengin kaynağı nedir?
- 23.30  $\text{Sc}^{3+}$  iyonu içeren bileşikler renksiz olduğu halde  $\text{Ti}^{3+}$  iyonu içerenler renklidir. Nedenini açıklayınız.
- 23.31 Bir kompleksin paramanyetik veya diyamanyetik olmasını hangi faktör belirler?
- 23.32 Ligantlar aynı olmak üzere, sekizyüzlü bir kompleks için kristal alan yarılmasının, dörtyüzlü bir kompleksinkinden her zaman büyük olmasının nedenini açıklayınız.

### Problemler

- 23.33 Kare düzlem  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonu diyamanyetik iken dörtyüzlü  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  iyonu paramanyetiktir. Bu iki kompleksin kristal alan yarılma diyagramlarını gösteriniz.
- 23.34** CN ligantları içeren geçiş metal komplekslerinin çoğunlukla sarı olmasına karşın,  $\text{H}_2\text{O}$  ligantları içerenlerin çoğu yeşil veya mavidir. Nedenini açıklayınız.
- 23.35 (a)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ , (b)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  kompleks iyonlarının eşleşmemiş elektronlarının sayısını tahmin ediniz.
- 23.36**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleks iyonu için soğurma maksimumu 470 nm'de görülür. (a) Kompleksin rengini tahmin ediniz. (b) kristal alan yarılmasını mol başına kJ olarak hesaplayınız.
- 23.37 Aşağıdaki kompleks çiftlerinin her birinde, daha uzun dalga boyundaki ışığı soğuran kompleksi seçiniz: (a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; (b)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; (c)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ .
- 23.38** 0.875 g  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ 'ün 25 g saf suda çözülmesiyle oluşan çözelti, saf suyun  $0.56^\circ\text{C}$  altında donmaktadır. 1 mol  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ 'ün suda çözülmesiyle kaç mol iyon oluştuğunu hesaplayınız ve bu bileşikteki kompleks iyon için bir yapı öneriniz.

### Koordinasyon Bileşiklerinin Tepkimeleri

#### Tarama Soruları

- 23.39 (a) Tepkin (labil) kompleks, (b) inert kompleks terimlerini tanımlayınız.
- 23.40 Niçin termodinamikçe kararlı bir türün tepkime verme yatkınlığının yüksek, termodinamikçe kararsız bir türün tepkime verme yatkınlığının düşük olabileceğini açıklayınız.

### Problemler

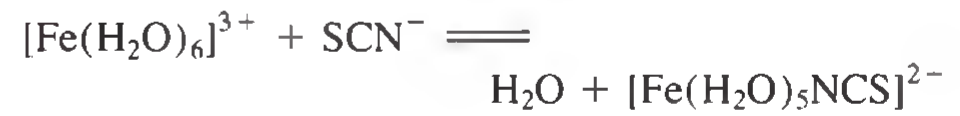
- 23.41 Okzalik asit,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , lavabo ve banyo küvetlerindeki pas lekelerini temizlemekte kullanılır. Bu temizleme olayının kimyasını açıklayınız.
- 23.42**  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  kompleksi  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  kompleksinden daha tepkin (labil)dir.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 'ün daha tepkin (labil) bir kompleks olduğunu kanıtlayacak bir deney öneriniz.

- 23.43 Sulu bakır(II) sülfat çözeltisi mavi renklidir. Buna sulu potasyum florür eklendiğinde yeşil bir çökelek oluşur. Ancak, sulu potasyum klorür eklenirse parlak yeşil bir çözelti oluşur. Bu iki durumda hangi değişimlerin olduğunu açıklayınız.

- 23.44** Bakır(II) sülfat çözeltisine sulu potasyum siyanür eklendiğinde, potasyum siyanürün aşımında çözünen, beyaz bir çökelek oluşur. Ekleme sırasında çözeltiden hidrojen sülfür gazı geçirilirse çökelek oluşmaz. Açıklayınız.

- 23.45 Bakır(II) klorürün sudaki derişik çözeltisi parlak yeşil renklidir. Suyla seyreltildiğinde çözelti açık mavi olur. Nedenini açıklayınız.

- 23.46** Seyreltik nitrik asit çözeltisi içinde  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu tiyosiyanat iyonu ( $\text{SCN}^-$ ) ile tepkime vererek koyu kırmızı renkli bir kompleks oluşturur.



Çözeltinin ne kadar renklendiği ölçülerek (bir spektrometre ile ölçülür),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$  nin denge derişimi belirlenebilir. Böyle bir deneyde 1.0 mL  $0.20 \text{ M Fe}(\text{NO}_3)_3$  ile 1.0 mL  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M KSCN}$  ve 8.0 mL seyreltik  $\text{HNO}_3$  karıştırılıyor. Çözeltinin rengi  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$  derişiminin  $7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$  olduğunu gösteriyor.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$  için oluşma sabitini hesaplayınız.

### Ek Problemler

- 23.47 Birinci sıra geçiş metallerinde soldan sağa doğru ilerlendiğinde +2 yükseltgenme basamağı, +3'den daha kararlı olur. Neden?
- 23.48** Sulu çözeltide hangisi daha kuvvetli yükseltgendir,  $\text{Mn}^{3+}$  veya  $\text{Cr}^{3+}$ ? Nedenini açıklayınız.
- 23.49 Karbon monoksit, hemoglobindeki demir atomuna oksijenden yaklaşık 200 kat daha kuvvetle bağlanır. Bu nedenle, CO toksik bir maddedir. Metalden liganta sigma bağı, donör atomun yalın elektron çifti ile Fe'in boş  $sp^3d^2$  orbitali arasında oluşur. (a) Elektronegatiflikler temel alınrsa, karbon monoksitin C veya O atomlarından hangisinin Fe ile bağ yapması beklenir? (b) Bağlanmaya katılan orbitalerin çakışmasını gösteren bir diyagram çiziniz.
- 23.50** İlmenit( $\text{FeTiO}_3$ ) filizinde Fe ve Ti'un yükseltgenme basamağı nedir? (İpucu: Çizelge 23.1'den Fe ve Ti'un iyonlaşma enerjilerine bakınız; Ti için dördüncü iyonlaşma enerjisi  $4180 \text{ kJ/mol}$ 'dir.)
- 23.51 Bir öğrenci aşağıdaki yapılardan birine sahip olan bir kobalt kompleksi hazırlamıştır:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ya da  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Elektriksel iletkenlik ölçümü yardımıyla öğrencinin bu kompleksleri nasıl ayırt edebileceğini açıklayınız.

Öğrencinin elinde kıyaslama amaçlı olarak kullanılabileceği üç kuvvetli elektrolit NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> mevcuttur.

- 23.52** Kimyasal analizler hemoglobinin kütlece yüzde 0.34 Fe içerdiğini göstermiştir. Hemoglobinin mol kütlesi en az kaç olmalıdır? Hemoglobinin gerçek mol kütlesi yaklaşık 65000 g'dır. Minimum değer ile gerçek değer arasındaki farkı nasıl açıklarsınız?
- 23.53 Şu kimyasal olayları açıklayınız: (a) Bakır ve demir birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olduğu halde çinko sadece bir yükseltgenme basamağına sahiptir. (b) Bakır ve demir renkli çözeltiler oluştururken çinko çözeltileri renksizdir.
- 23.54** 1895'de bir öğrenci krom içeren ve aşağıdaki özelliklere sahip üç koordinasyon bileşiği elde etti.

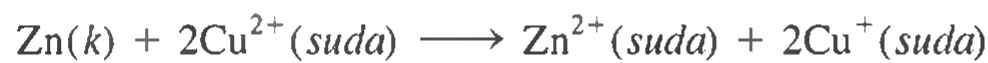
Formül	Renk	Formül Birimi Başına Çözeltideki Cl İyonları
(a) CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Menekşe	3
(b) CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Açık yeşil	2
(c) CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Koyu yeşil	1

Bileşiklerin modern formüllerini yazınız ve her birinde çözeltideki Cl<sup>-</sup> iyonları sayısını tespit etmek için bir yöntem öneriniz. (İpucu: Bileşiklerin bazıları hidrat yapısında olabilir. Cr'un koordinasyon sayısı tüm bileşiklerde 6'dır.)

- 23.55 25°C'de  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  tepkimesi için oluşma sabiti  $1.5 \times 10^7$  ve  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  tepkimesi için  $1.0 \times 10^{21}$  dir (Çizelge 16.3'e bakınız). Buna göre, aşağıdaki tepkimenin 25°C'deki denge sabitini ve  $\Delta G^\circ$  değerini hesaplayınız.



- 23.56** Çizelge 18.1'de Zn/Zn<sup>2+</sup> ve Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> için verilen standart indirgenme potansiyellerini kullanarak aşağıdaki tepkime için  $\Delta G^\circ$  ve denge sabitini hesaplayınız.



- 23.57 Çizelge 18.1'de ve Kimya ve Fizik Elkitabında verilen standart indirgenme potansiyellerini kullanarak aşağıdaki tepkimenin standart koşullarda istenili olduğunu gösteriniz:



Bu tepkimenin 25°C'deki denge sabiti nedir?

- 23.58** Niçin Co<sup>2+</sup>-porfirin kompleksi, Fe<sup>2+</sup>-porfirin kompleksinden daha karardır? Niçin hemoglobindeki (ve hem-içeren diğer proteinlerde) metal demirdir?

- 23.59 Geometrik izomerler ile optik izomerler arasındaki farklar nelerdir?

- 23.60** Oksihemoglobin parlak kırmızı renkli iken deoksihemoglobin mordur. Renkteki bu farklılığın yüksek-spin ve düşük spin kavramları ile nitel olarak açıklanabileceğini gösteriniz. (İpucu: O<sub>2</sub> kuvvetli alan ligantıdır; s.1018'deki "Kimya İşbaşında" okuma parçasına bakınız.)

- 23.61 Beş tane 3d elektronu bulunmasına rağmen, hidratlaşmış Mn<sup>2+</sup> iyonları pratikçe renksizdir (bak. Şekil 23.20). Bu durumu açıklayınız. (İpucu: Eşleşmemiş elektronların sayısında değişikliğe neden olan elektronik geçişler kendiliğinden ortaya çıkmaz.)

- 23.62** Şu hidratlaşmış katyonların hangileri renksizdir: Fe<sup>2+</sup>(suda), Zn<sup>2+</sup>(suda), Cu<sup>+</sup>(suda), Cu<sup>2+</sup>(suda), V<sup>5+</sup>(suda), Ca<sup>2+</sup>(suda), Co<sup>2+</sup>(suda), Sc<sup>3+</sup>(suda), Pb<sup>2+</sup>(suda)? Nedenini açıklayınız.

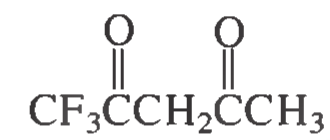
- 23.63 CoCl<sub>2</sub>'ün sulu çözeltileri genellikle açık pembe ya da mavi olur. Düşük sıcaklık ve derişimlerde pembe renkli yapı, yüksek sıcaklık ve derişimlerde ise mavi renkli yapı tercih edilir. CoCl<sub>2</sub>'ün pembe çözeltisi üzerine hidroklorik asit eklenmesi, çözeltinin mavkiye dönmesine neden olur. HgCl<sub>2</sub> eklenmesi ile pembe renk geri gelir. Bu gözlemlerin sebeplerini açıklayınız.

- 23.64** cis-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile trans-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> birbirinden ayırtetmenizi sağlayacak bir yöntem öneriniz.

- 23.65 Aynı derişimde FeCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> içeren iki çözelti verilmiştir. Çözeltilerin biri açık sarı diğeri kahverengidir. Bu çözeltileri renklerinden yararlanarak teşhis ediniz.

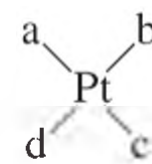
- 23.66** Bazı marka mayonezlerin etiketlerinde gıda koruyucu olarak EDTA kullanıldığı belirtilmektedir. EDTA mayonezin bozunmasını nasıl önleyebilir?

- 23.67 1.1.1-trifloroasetilaseton (tfa) bileşiği iki dişli bir liganttır:



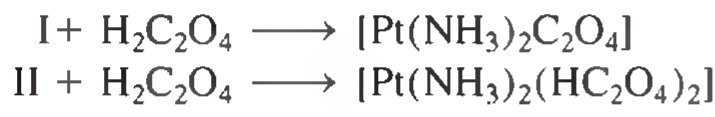
Bu ligant Be<sup>2+</sup> ile dörtyüzlü, Cu<sup>2+</sup> ile kare düzlem bir kompleks oluşturur. Bu kompleks iyonların yapısını çizin ve izomerlerini gösteriniz.

- 23.68** Aşağıdaki kare düzlem kompleksin kaç tane geometrik izomeri olabilir?





- 23.69  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  kompleksinin I ve II ile gösterilen iki geometrik izomeri vardır, bunlar okzalik asit ile aşağıdaki tepkimeleri verirler:



I ve II yapılarını yorumlayınız.

- 23.70  $\text{Pb}^{2+}$  ile  $\text{EDTA}^{4-}$  arasında kompleks iyon oluşması tepkimesi



için  $K_{\text{ol}}$  değeri  $25^\circ\text{C}$ 'de  $1.0 \times 10^{18}$  dir.  $1.0 \times 10^{-1} M$   $\text{Pb}^{2+}$  ve  $2.0 \times 10^{-3} M$   $\text{EDTA}^{4-}$  içeren çözeltide dengedeki  $[\text{Pb}^{2+}]$  derişimini hesaplayınız.

- 23.71 Mangan, siyanür iyonu ile  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ , ve  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  formüllerine sahip üç düşük spin kompleksi oluşturur. Her bir kompleks iyonunda Mn'in yükseltgenme basamağını ve eşleşmemiş  $d$  elektronlarının sayısını belirleyiniz.

- 23.72 Ticari gümüş kaplama işlemlerinde sıklıkla  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  kompleks iyonunu içeren çözelti kullanılır. Oluşma sabiti  $K_{\text{ol}}$  oldukça büyük olduğu için bu işlem, çözeltideki serbest  $\text{Ag}^+$  derişiminin düzgün bir elektrolitik kaplama için düşük tutulmasını sağlar. Bir çalışmada bir kimyacı 90.0 L  $0.20 M$   $\text{AgNO}_3$  çözeltisine 9.0 L  $5.0 M$   $\text{NaCN}$  ekliyor. Dengedeki serbest  $\text{Ag}^+$  iyonlarının derişimini hesaplayınız.  $K_{\text{ol}}$  değeri için Çizelge 16.4'e bakınız.

- 23.73 Verilen şu kompleks iyonların nitel kristal alan yarıma diyagramlarını çizin: (a) doğrusal  $\text{ML}_2$ , (b) üçgen düzlem  $\text{ML}_3$ , ve (c) üçgen bi çiftpiramit  $\text{ML}_5$ .

- 23.74 (a) Serbest Cu(I) iyonu çözeltide kararsızdır yarıma (disproporsiyonlanma) eğilimindedir:



Çizelge 18.1 (s. 823)'deki verileri kullanarak tepkimenin denge sabitini hesaplayınız. (b) Cu(I) bileşiklerinin hemen hemen tamamının çözünmez oluşunun nedenini (a) şıkkındaki cevabınıza dayanarak açıklayınız.

- 23.75 Aşağıdaki iki ligant yer değiştirme tepkimesini göz önüne alarak:



(a) Hangi tepkime daha büyük  $\Delta S^\circ$  değerine sahiptir? (b) Her iki komplekste de Co—N bağ uzunluğunun yaklaşık aynı olduğu bilindiğine göre hangi tepkimenin denge sabiti daha büyüktür? Nedenini açıklayınız.

- 23.76 Bazı biyolojik elektron aktarımı tepkimelerinde bakırın +3 yükseltgenme basamağına da çıktığı bilinmektedir. (a) Bakır için bu yükseltgenme basamağı kararlı mıdır? Açıklayınız. (b)  $\text{K}_3\text{CuF}_6$  bileşiğinin adı ve kompleks iyonun geometrisi ile manyetik özelliğini tahmin ediniz. (c) Bilinen Cu(III) bileşiklerinin hemen hemen tümü kare düzlemdir. Bu bileşikler paramanyetik mi, diyamanyetik midir?

## Alıştırmaların Cevapları

- 23.1 K: +1; Au: +3. 23.2 Tetra akuadiklorokrom(III) klorür.  
23.3  $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ . 23.4 5.

# Bölüm 24

## Organik Kimya



Bir kimya tesisi. Asetik asit, benzen, etilen, formaldehit ve metanol gibi pek çok küçük yapıli organik bileşiklerin üretimi. milyarlarca dolarlık ilaç ve polimer endüstrisinin temelini oluşturur.

### Bölüm Başlıkları

- 24.1 Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması
- 24.2 Alifatik Hidrokarbonlar
- 24.3 Aromatik Hidrokarbonlar
- 24.4 İşlevsel Grupların Kimyası

### Toplu Bakış

- Bu bölüme organik kimyanın kapsamını ve doğasını tanımlayarak başlayacağız. (24.1)
- Daha sonra, alifatik hidrokarbonları inceleyeceğiz. İlk olarak alkanların adlandırılması ve tepkimelerini göreceğiz. Sübstitüe alkanların optik izomerliğini ve ayrıca sikloalkanları inceleyeceğiz. Sonra, doymamış hidrokarbonları; karbon-karbon çift bağları ve üçlü bağları içeren molekülleri göreceğiz. Bunların adlandırılmaları, özellikleri ve geometrik izomerleri üzerine yoğunlaşacağız. (24.2)
- Aromatik bileşiklerin hepsi bir veya daha fazla benzen halkası içerirler ve genellikle alifatik hidrokarbonlardan daha kararlıdır. (24.3)
- Son olarak, organik bileşiklerin tepkime etkinliğinin büyük ölçüde işlevsel grupların varlığına bağlı olduğunu göreceğiz. Oksijen ve azot içeren işlevsel grupları: alkoller, eterler, aldehitler ve ketonlar, karboksilli asitler, esterler ve aminler şeklinde sınıflandıracacağız. (24.4)





## Alkanlar

**Alkanlar**, genel formülleri  $C_nH_{2n+2}$  olan hidrokarbonlardır (burada  $n = 1, 2, \dots$ ). Alkanların temel özelliği sadece tekli kovalent bağlar içermeleridir. Alkanlar mevcut karbon atomları ile bağ yapabilecek en yüksek sayıda hidrojen atomu içerirdiklerinden, **doymuş hidrokarbonlar** olarak bilinirler.

En basit alkan ( $n = 1$ ), bitkisel kökenli maddelerin suda ve havasız ortamda bakterilerle parçalanmasından oluşan metandır ( $CH_4$ ). İlk kez bataklıklardan elde edildiği için “bataklık gazı” olarak bilinegelmiştir. İnanılmaz gibi görülen ancak kanıtlanmış bir diğer metan kaynağı ise beyaz karıncalardır. Bu obur böcekler, ağaç (odun) yediklerinde sindirim sistemlerinde yerleşmiş mikroorganizmalar selülozu (odunun ana bileşeni) metan, karbon dioksit ve diğer bileşiklere parçalarlar. Karıncalar tarafından yılda 170 milyon ton metan üretildiği tahmin edilmektedir. Bazen atık su arıtma işlemi ile de metan gazı üretilmektedir. Ticari olarak metan, doğal gazdan elde edilir. Sayfa 1040’daki “Kimya İşbaşında” adlı okuma parçasında, metan ve su moleküllerinden oluşan ilginç bir bileşik anlatılmaktadır.

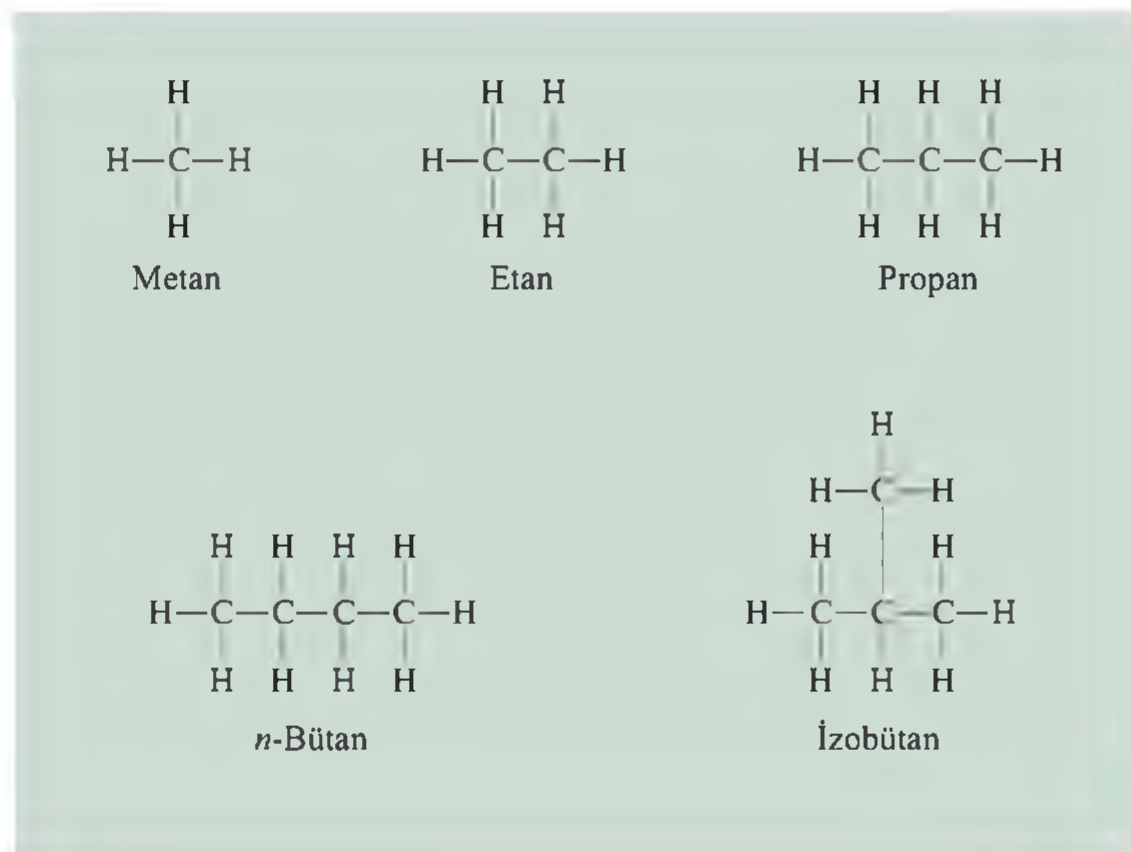
Şekil 24.2’de ilk dört alkanın ( $n = 1$ ’den  $n = 4$ ’e) yapısı gösterilmiştir. Doğal gaz metan, etan ve az miktarda propanın bir karışımıdır. Metanın bağlanma düzeni Bölüm 10’da anlatılmıştır. Gerçekte tüm alkanlarda karbon atomlarının  $sp^3$ -melezleşmesi oluşturduğu kabul edilebilir. Etan ve propanın yapıları basittir, bu moleküllerde karbon atomuna bağlanmanın sadece bir yolu vardır. Bununla birlikte bütan, aynı *molekül formülüne sahip fakat farklı yapıda moleküller* olan *n*-bütan (“*n*” normal demektir) ve izobütan **yapı izomerlerinde** ortaya çıkan iki olası bağlanma şekline sahiptir. Bütanın yapı izomerlerinde olduğu gibi, alkanlar düz zincirli ya da dallanmış zincirli olabilirler. Karbon atomları düz bir zincir boyunca bağlandığından, *n*-bütan düz zincirli bir alkandır. İzobütan gibi dallanmış bir alkanda, bir ya da daha fazla karbon atomu, en az diğer üç karbon atomuna bağlıdır.

Alkan serilerinde karbon atomlarının sayısı arttıkça yapı izomerlerinin sayısı da hızla artar. Örneğin, bütan  $C_4H_{10}$ , iki izomere, dekan  $C_{10}H_{22}$ , 75 izomere,  $C_{30}H_{62}$  ise 400 milyon ya da  $4 \times 10^8$  olası izomere sahiptir! Bu izomerlerin çoğunun doğada bulunmadığı ya da yapay olarak henüz sentezlenmediği açıktır. Yine de bu sayılar, diğer herhangi bir elemente göre karbonun neden bu kadar çok sayıda bileşikte bulunduğunu açıklamaya yardımcı olur.

Bir alkanın yapı izomerlerinin sayısı Örnek 24.1’de açıklanmaktadır.

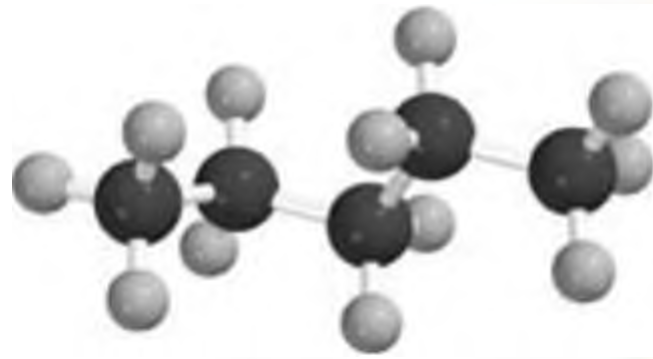


Beyaz karıncalar doğal bir metan kaynağıdır.

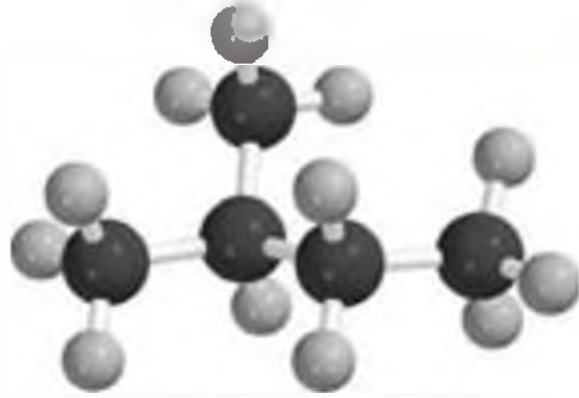


**Şekil 24.2** İlk dört alkanın yapısı. Butanın, yapı izomeri olarak adlandırılan iki farklı yapıda bulunabildiğine dikkat ediniz.

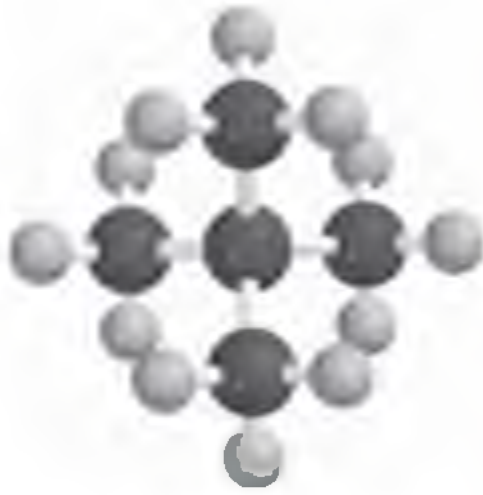




n-pentan

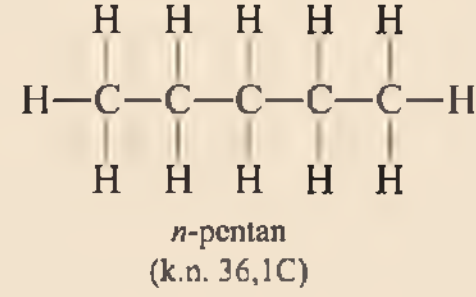


2-metilbütan

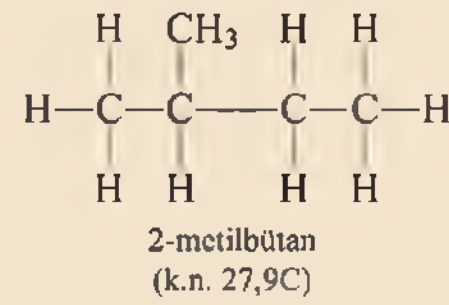


2,2-dimetilpropan

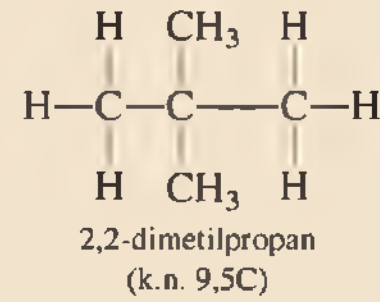
Benzer problem: 24.11.

**Örnek 24.1**Pentan ( $C_5H_{12}$ ) için kaç tane yapı izomeri yazılabilir?**İzlenecek Yol** Sekiz ya da daha az karbon atomu bulunan nispeten küçük hidrokarbon moleküllerinde, yapı izomerlerinin sayısı deneme yanılma yoluyla belirlenebilir.**Çözüm** İlk adım, düz zincirli yapıyı yazmaktır:

İkinci yapı ise zorunlu olarak dallanmış bir zincir olmalıdır:



Diğer bir dallanmış yapı da mümkündür:



$C_5H_{12}$  molekül formülüne sahip bir alkan için başka bir yapı izomeri yazılamaz. Buna göre pentan, yapıları farklı, ancak karbon ve hidrojen atomlarının sayısı aynı üç yapı izomerine sahiptir.

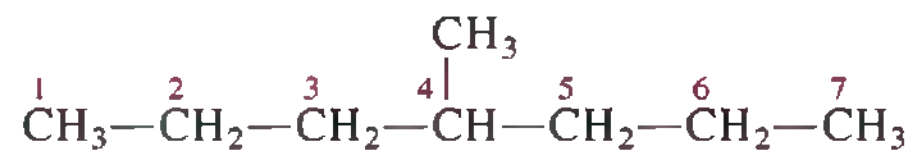
**Alıştırma**  $C_6H_{14}$  alkanında, kaç yapı izomeri vardır?

Çizelge 24.1'de ilk 10 alkanın düz zincirli izomerlerinin erime ve kaynama noktaları gösterilmektedir. İlk dördü oda sıcaklığında gaz, pentandan dekana kadar olanlar sıvıdır. Molekül boyutu arttıkça dağılma kuvvetleri arttığı için kaynama noktası da artar (bak. Kesim 11.2).

**Alkanların Adlandırılması**

Alkanların ve diğer tüm organik bileşiklerin adlandırılması, Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC) önerileri temelinde yapılır. İlk dört alkan (metan, etan, propan ve bütan) sistematik olmayan adlara sahiptir. Çizelge 24.1'de verildiği gibi, 5 C'den 10 C'ye kadar alkanlar için C atomlarının sayısı Yunanca örneklerle gösterilir. Şimdi aşağıdaki örneklerle IUPAC kurallarını uygulayalım:

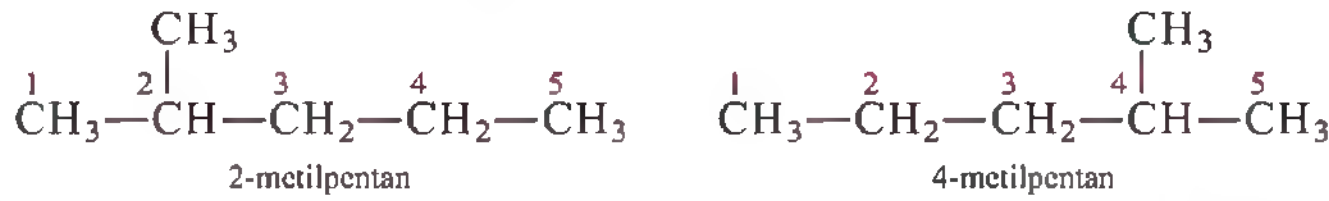
1. Hidrokarbonun ana adı, moleküldeki karbon atomlarının en uzun zincirine verilen addır. Buna göre, aşağıdaki bileşiğin ana adı, en uzun zincirde yedi karbon atomu olduğu için heptandır.



**Çizelge 24.1** İlk 10 Düz Zincirli Alkan

Hidrokarbonun Adı	Molekül Formülü	Karbon Atomlarının Sayısı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Metan	CH <sub>4</sub>	1	-182,5	-161,6
Etan	CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	2	-183,3	-88,6
Propan	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	3	-189,7	-42,1
Bütan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	4	-138,3	-0,5
Pentan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	5	-129,8	36,1
Heksan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	6	-95,3	68,7
Heptan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	7	-90,6	98,4
Oktan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —CH <sub>3</sub>	8	-56,8	125,7
Nonan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	9	-53,5	150,8
Dekan	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —CH <sub>3</sub>	10	-29,7	174,0

- Alkanlardan bir hidrojen atomu çıkarılmasıyla oluşan gruba *alkil* grubu denir. Örneğin metandan bir hidrojen atomu uzaklaştırıldığında *metil* grubu olarak adlandırılan CH<sub>3</sub> kısmı kalır. Benzer şekilde etan molekülünden bir hidrojen atomunun uzaklaştırılmasıyla *etil* grubu ya da C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oluşur. Çizelge 24.2’de yaygın alkil grupları verilmiştir. En uzun zincire bağlı olan gruplar alkil gruplarıdır.
- Bir ya da daha fazla hidrojen atomu diğer gruplarla yer değiştirdiğinde, bileşiğin adı değişikliğine uğradığı karbon atomlarının yerini göstermelidir. Bunun yöntemi, en uzun zincirdeki her bir karbon atomunun, tüm dallanmalar en küçük sayılarla gösterilecek yönde numaralandırılmasıdır. Aşağıdaki gibi, *aym* bileşik için iki farklı numaralandırma düşünebiliriz:



Metil grubu pentan zincirinin 2. karbonunda yer aldığından, soldaki bileşik doğru olarak numaralandırılmıştır. Sağdaki bileşikte ise metil grubu 4. karbondan yer

**Çizelge 24.2** Yaygın Alkil Grupları

Ad	Formül
Metil	—CH <sub>3</sub>
Etil	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -Propil	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -Butil	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>
İzopropil	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $
<i>t</i> -Butil*	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $

\* harfi tersiyer demektir.





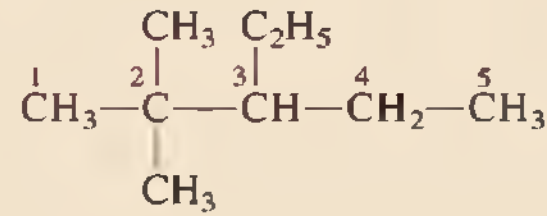
Örnek 24.3, gerektiğinde kullanılan fakat alfabetik sıraya koymada yok sayılan *di-*, *tri-* ve *tetra-* gibi örnekleri göstermektedir.

### Örnek 24.3

3-etil-2,2-dimetilpentanın yapı formülünü yazınız.

**İzlenecek Yol** Bileşiğin yapı formülünü yazmak için daha önce anlatılan yöntemi ve Çizelge 24.2'deki bilgileri kullanınız. En uzun zincirde kaç karbon atomu vardır?

**Çözüm** Ana bileşik pentan olduğuna göre en uzun zincirde beş karbon atomu vardır. 2 nolu karbona iki metil grubu, 3 nolu karbona bir etil grubu bağlanmıştır. Buna göre bileşiğin yapısı şöyledir:

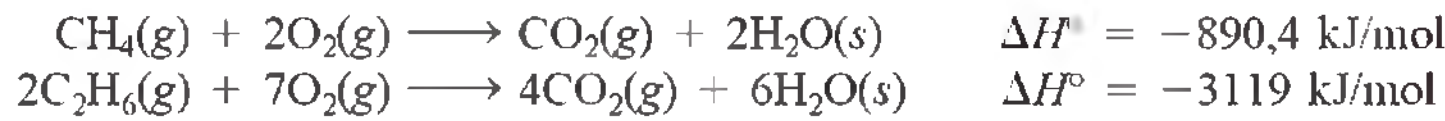


**Alıştırma** 5-etil-2,4,6-trimetiloktanın yapı formülünü yazınız.

Benzer problem: 24.27.

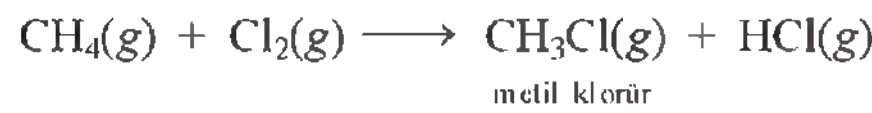
## Alkanların Tepkimeleri

Alkanlar genellikle tepkimeye pek yatkın değildirler. Ancak, uygun koşullarda tepkimeye girebilirler. Örneğin, doğal gaz, benzin ve akaryakıtlar alkan yapısındadırlar ve yüksek miktarda ısı salarak yanma tepkimeleri verirler:



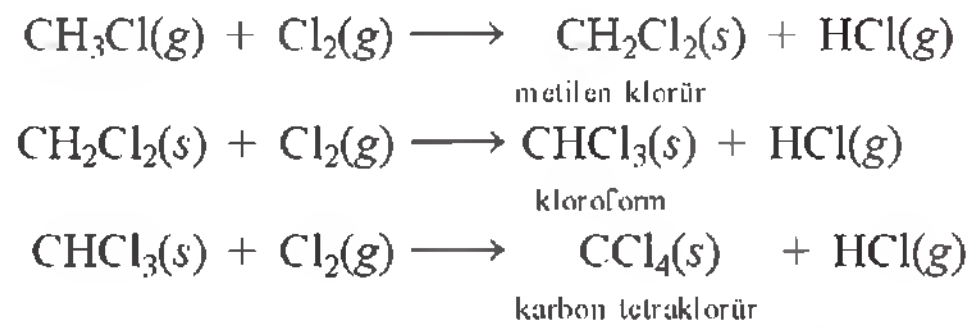
Bu ve benzeri yanma tepkimeleri sanayi süreçlerinde, evlerde ısıtma ve pişirme işlemlerinde, uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Alkanların *halojenlenmesi* yani bir ya da birden fazla hidrojen atomunun halojen atomları ile yer değiştirmesi, alkanların verdiği diğer bir tepkime türüdür. Bir metan ve klor karışımı 100°C'nin üzerinde ısıtıldığında ya da uygun dalga boyunda bir ışıkla uyarıldığında metil klorür oluşur:



Metil klorür, metilen klorür ve kloroformun sistematik adları sırasıyla monoklormetan, diklormetan ve triklormetandır.

Aşırı klor gazı varsa tepkime daha da ilerler:



Pek çok deneysel bulguya göre, halojenlenme tepkimesinin ilk başlama basamağının aşağıdaki gibi olduğu önerilmektedir:

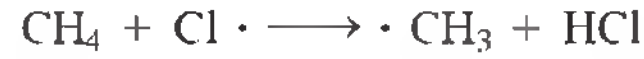


Buna göre Cl<sub>2</sub>'deki kovalent bağ kırılır ve iki klor atomu oluşur. Karışım ısıtıldığında ya da ışıkla uyarıldığında kırılan bağın Cl—Cl bağı olduğunu biliriz. Çünkü CH<sub>4</sub>'deki

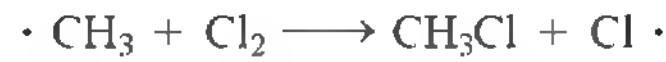


C—H bağlarının kırılması için gerekli enerji 414 kJ/mol iken Cl<sub>2</sub>'nin bağ enerjisi 242,7 kJ/mol, yani daha azdır.

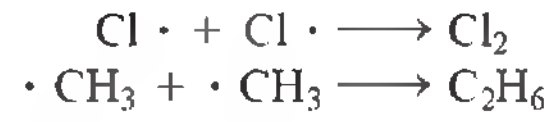
Burada oluşan klor atomu, eşleşmemiş elektron (tek nokta ile gösterilen) içeren bir *radikal*dir. Klor atomlarının tepkime etkinliği çok yüksektir ve metan molekülleri ile aşağıdaki eşitliğe göre tepkime verirler:



Bu tepkime hidrojen klorür ve metil radikali ( $\cdot \text{CH}_3$ ) oluşturur. Metil radikali diğer bir etkin tür olup, klor molekülü ile metil klorür ve bir klor atomu vermek üzere birleşir:



Metil klorürden metilen klorürün oluşumu ve daha ileri tepkimeler de aynı yolla açıklanabilir. Gerçek mekanizma gösterilenden daha karmaşıktır. Çünkü aşağıda verildiği gibi, istenen türüne izin vermeyen “yan tepkimeler” gerçekleşir:



Alkanlarda bir ya da daha fazla hidrojen atomunun bir halojen atomuyla yer değiştirmesiyle *alkil halojenürler* oluşur. Çok sayıda alkil halojenür arasında en çok bilinenler kloroform (CHCl<sub>3</sub>), karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>), metilen klorür (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ve klorflorhidrokarbonlardır.

Kloroform, uzun yıllar anestezi olarak kullanılan uçucu ve tatlı bir sıvıdır. Ancak, zehirli etkisi (ciğere, böbreklere ve kalbe ciddi derecede hasar verebilir) nedeniyle yerine başka bileşikler kullanılmaktadır. Karbon tetraklorür de zehirli bir bileşiktir ve kumaşlardan yağ lekelerini uzaklaştırmak için temizlik sıvısı olarak kullanılır. Metilen klorür kahvenin kafesinin giderilmesinde çözücü olarak ve boya çıkarıcı olarak kullanılır.

Klorflorkarbonların hazırlanması ve bu bileşiklerin stratosferdeki ozona etkisi Bölüm 20’de incelenmiştir.

Optik izomeri ilk olarak Kesim 23.4’te incelenmiştir.

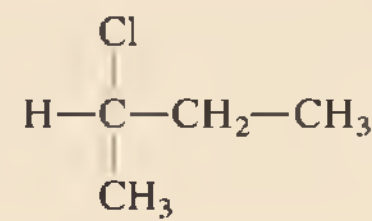
Animasyon  
Kiralite

## Süstitüe Alkanların Optik İzomerliği

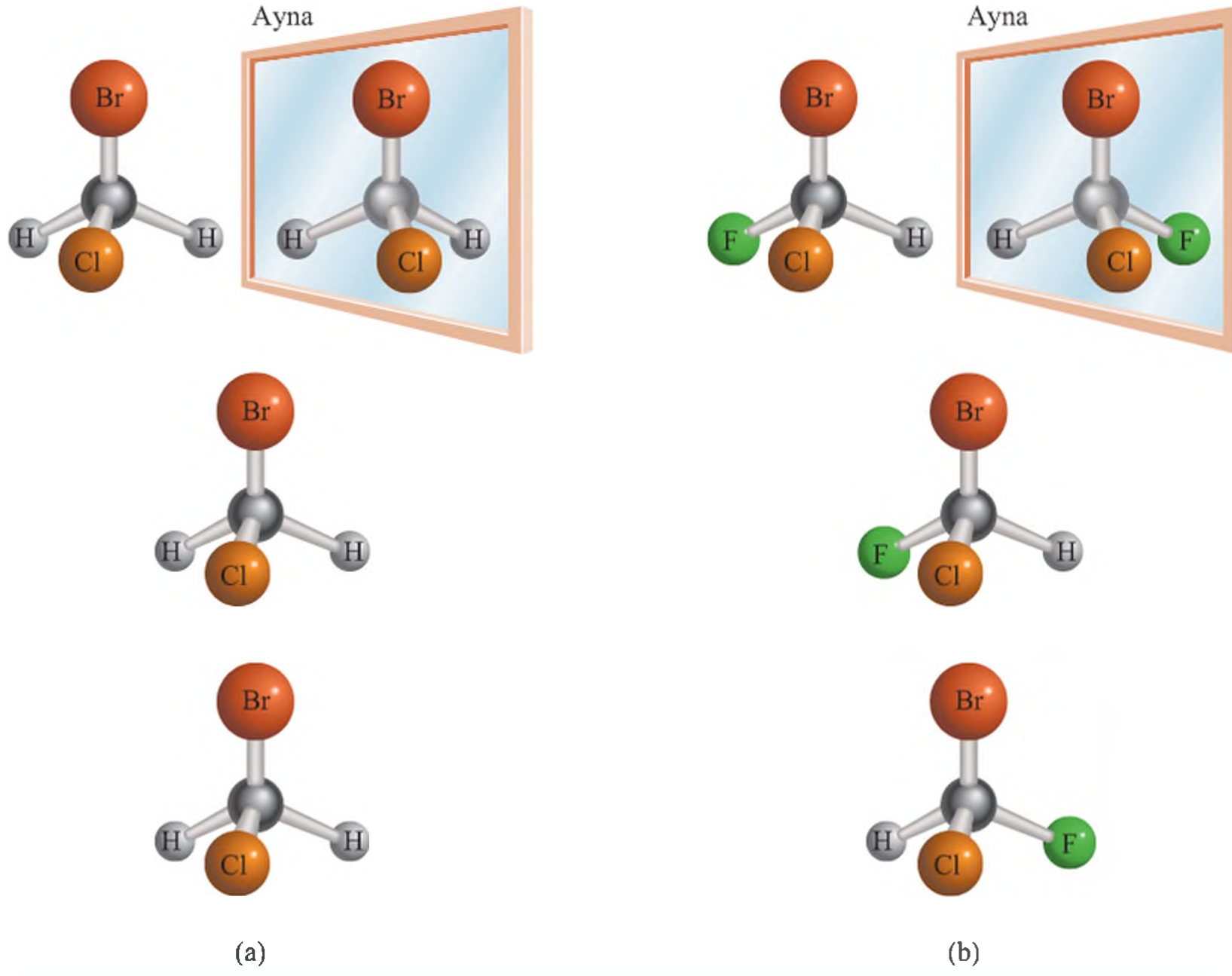
Optik izomerler, ayna görüntüleri çakışmayan bileşiklerdir. Şekil 24.3, süstitüe metanları, CH<sub>2</sub>ClBr ve CHFClBr ve ayna görüntülerinin üç boyutlu çizimini göstermektedir. CH<sub>2</sub>ClBr’nin ayna görüntüleri çakışırken CHFClBr’ninkiler molekül nasıl döndürülürse döndürülsün çakışmaz. Buna göre CHFClBr molekülü kiralıdır. En basit kiral moleküller, en az bir tane *asimetrik* karbon atomu-ya da dört farklı atom ya da atom grubuna bağlı karbon atomu-içerirler.

### Örnek 24.4

Aşağıdaki molekül kiral mıdır?



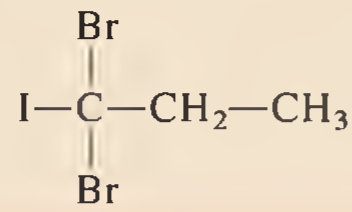
(Devamı)



**İzlenecek Yol** Kirallık koşulunu hatırlayınız. Merkez karbon atomu asimetrik midir? Yani bu karbona bağlı dört farklı atom ya da grup var mıdır?

**Çözüm** Merkezi karbon atomuna bir hidrojen atomu, bir klor atomu, bir  $-\text{CH}_3$  grubu ve bir  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  grubu bağlı olduğunu görüyoruz. Buna göre merkez karbon atomu asimetriktir ve molekül kiraldir.

**Alıştırma** Aşağıdaki molekül kiral midir?



## Sikloalkanlar

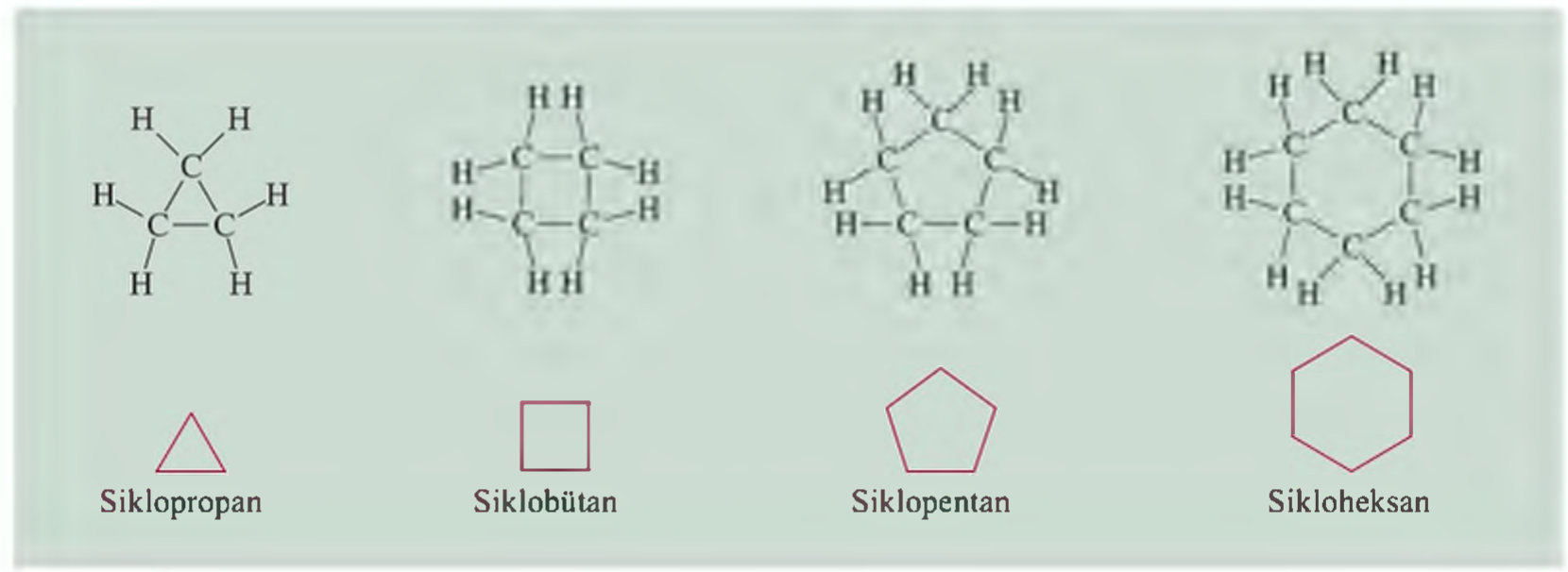
Karbon atomlarının bir halka oluşturduğu alkanlara **sikloalkanlar (halkalı alkanlar)** denir. Genel formülleri,  $n = 3, 4, \dots$  olmak üzere  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 'dir. En basit halkalı alkan siklopropan'dır ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) (Şekil 24.4). Kolesterol, testosteron ve progesteron gibi birçok biyolojik öneme sahip bileşik, bir ya da daha fazla halka içerir. Kuramsal incelemeler sikloheksanın açı gerinimi olmayan iki farklı geometride bulunabileceğini göstermiştir (Şekil 24.5). "Açı gerinimi" terimi ile bağların  $sp^3$  melezleşmesiyle öngörülen normal geometrik biçimlerinin sıkıştırılması, gerilmesi ve kıvrılması kastedilmektedir. En kararlı geometri, *koltuk* şeklindedir.

## Alkenler

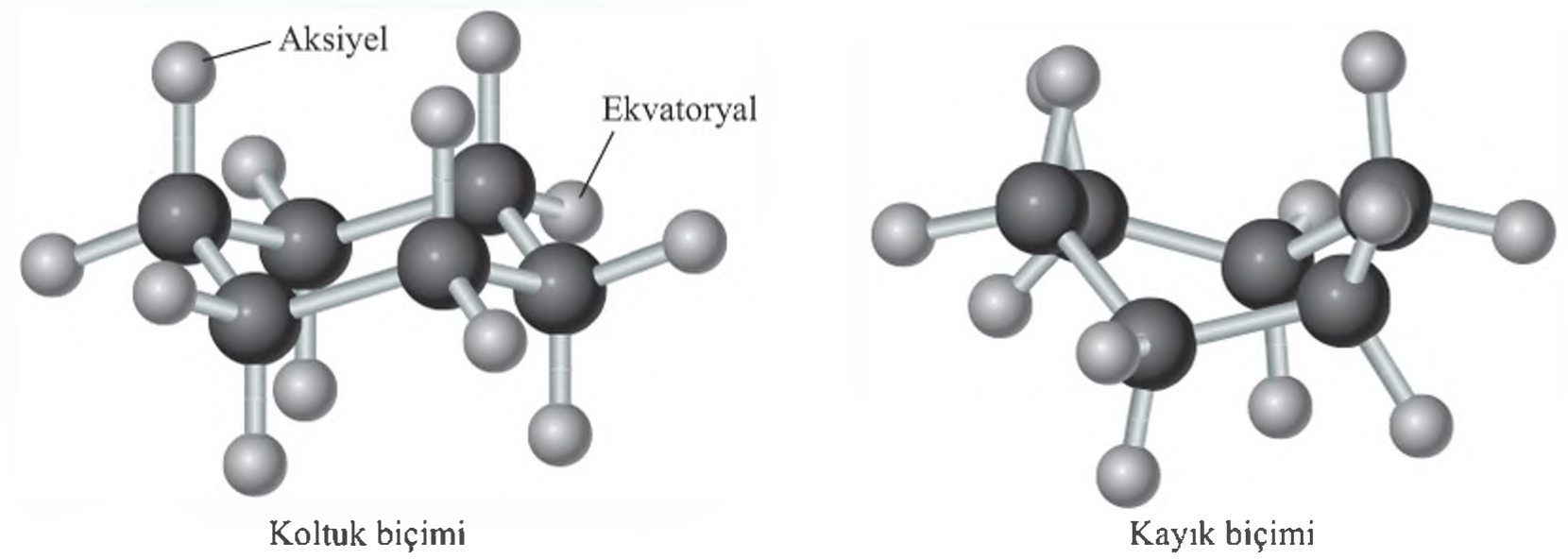
**Alkenler** (olefinler olarak da adlandırılır) en az bir karbon-karbon çift bağı içerirler.  $n = 2, 3, \dots$  olmak üzere  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  genel formülüne sahiptirler. En basit alken etilen,



**Şekil 24.4** İlk dört halkalı alkanın yapısı ve basitleştirilmiş iskelet biçimleri.



**Şekil 24.5** Sikloheksan molekülü çeşitli biçimlerde bulunabilir. En kararlı şekil koltuk biçimidir. Daha az kararlı olan diğer şekli ise kayık biçimidir. İki tür hidrojen atomu aksiyel ve ekvatoryal olarak gösterilmiştir.



$C_2H_4$ 'tür. Bu bileşikte her iki karbon atomu da  $sp^2$ - melezleşmiş ve çift bağ, bir sigma bağı ile bir pi bağından oluşmuştur (bak. Kesim 10.5).

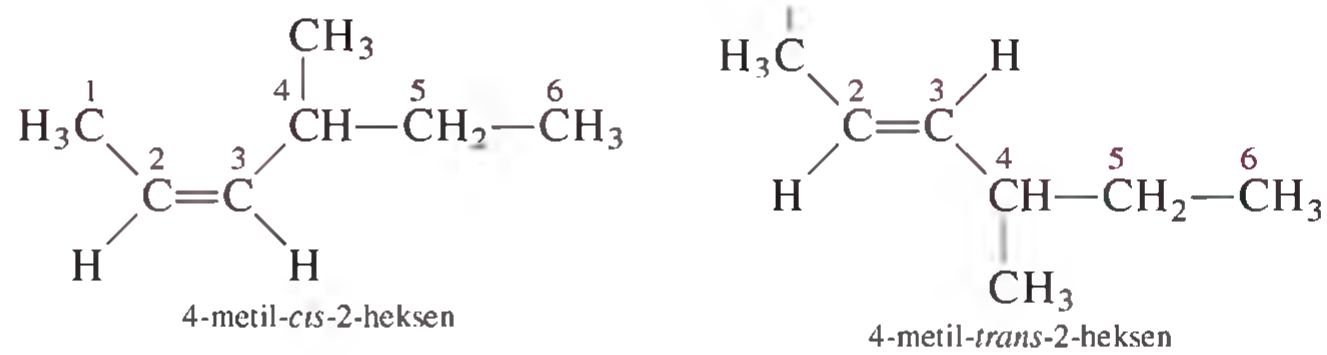
### Alkenlerin Adlandırılması

Alkenlerin adlandırılmasında karbon-karbon çift bağının yeri belirtilir.  $C=C$  bağları içeren bileşiklerin adları *-en* ile sonlanır. Alkanlarda olduğu gibi ana bileşiğin adı aşağıda gösterildiği gibi en uzun zincirdeki karbon atomlarının sayısı ile belirlenir (bak. Çizelge 24.1):



Alkenlerin adlarındaki sayılar, zincirde alkenin  $C=C$  bağının bir kısmı olan en düşük numaralı karbon atomunu gösterir. "Büten" adı en uzun zincirde dört karbon olduğu anlamına gelir. Bir geometrik izomer adlandırılıyorsa, aşağıda olduğu gibi molekülün *cis* ya da *trans* olup olmadığı belirtilmelidir.

Bu *cis* izomerde, iki H atomu  $C=C$  bağının aynı tarafındadır; *trans* izomerde, iki H atomu birbirinin karşı tarafındadır. Geometrik izomeri Kesim 23.4'te verilmiştir.



### Alkenlerin Özellikleri ve Tepkimeleri

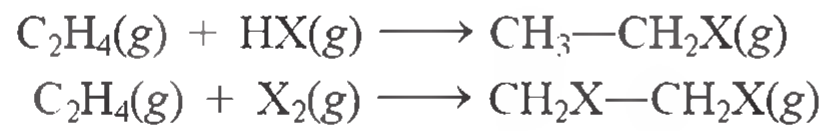
Etilen, organik polimerlerin (Bölüm 25'de incelenmektedir) üretiminde ve diğer birçok organik kimyasal maddenin elde edilmesinde fazla miktarlarda kullanıldığı için,

çok önemli bir bileşiktir. Etilen, endüstriyel olarak *parçalanma (kraking) işlemi* ile yani büyük bir hidrokarbonun ısı olarak daha küçük moleküllere parçalanmasıyla elde edilir. Etan, 800°C'ye kadar ısıtıldığında aşağıdaki tepkime gerçekleşir:



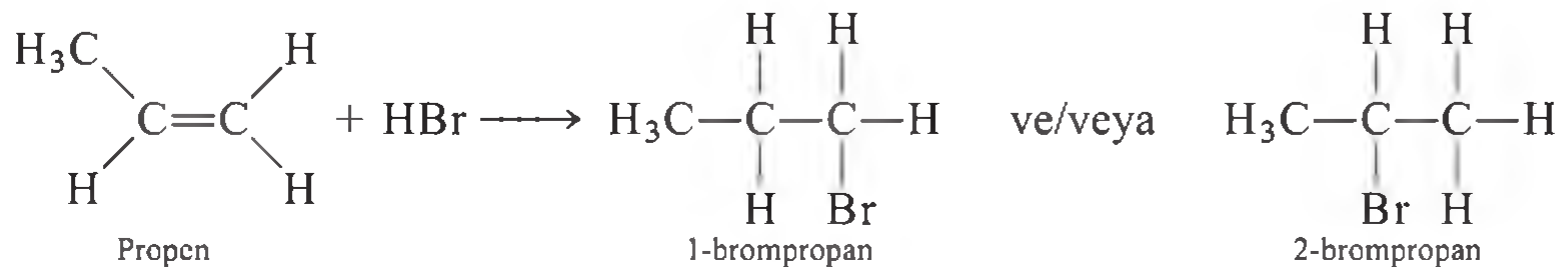
Diğer alkenler, alkanların daha büyük üyelerinin parçalanmasıyla elde edilebilirler.

Alkenler, *çift ya da üçlü karbon-karbon bağları içeren doymamış hidrokarbonlar* sınıfından bileşiklerdir. Doymamış hidrokarbonlar genellikle, *bir molekülün tek ürün oluşturmak üzere, bir diğer moleküle katıldığı katılma tepkimeleri* verirler. Hidrojenleme (bak.s. 963), katılma tepkimesine bir örnektir. C=C bağlarına diğer katılma tepkimeleri şunlardır:



Burada X bir halojeni gösterir (X = Cl, Br ya da I).

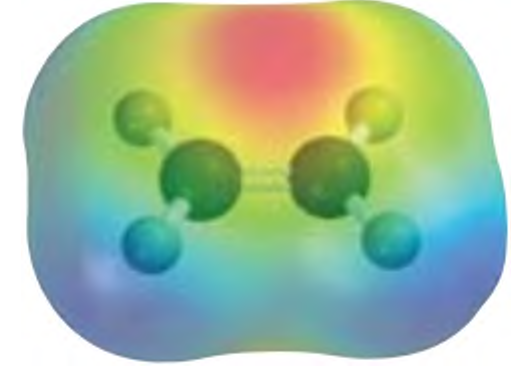
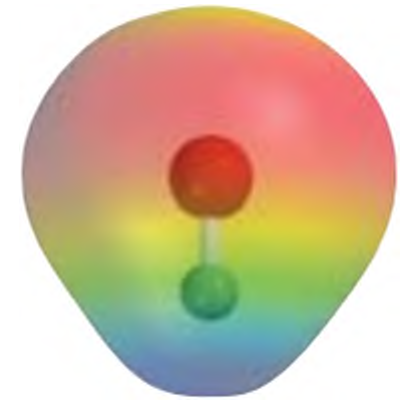
Hidrojen halojenürün, propen gibi simetrik olmayan bir alkene katılması daha karmaşıktır. Bu tepkimede oluşabilecek iki ürün şöyledir:



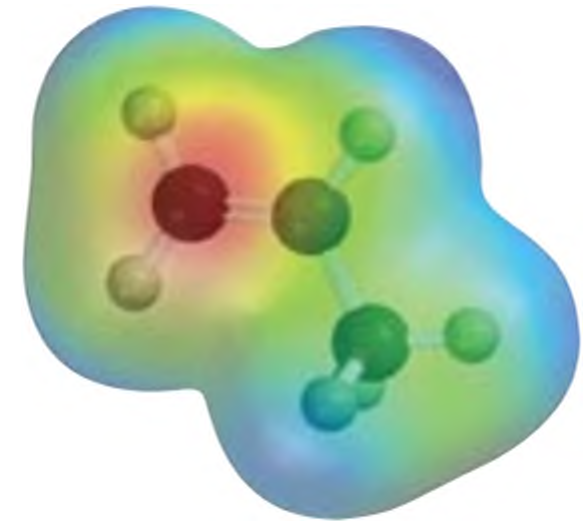
Ancak, gerçekte sadece 2-brompropan oluşur. Benzer durum simetrik olmayan maddeler ile alkenler arasındaki tüm tepkimelerde gözlenmiştir. 1871'de Rus kimyager Vladimir Markovnikov<sup>1</sup> bu tür katılma tepkimelerinde ürünü tahmin edebilmemize yarayan bir genelleme önermiştir. *Markovnikov<sup>1</sup> kuralı* olarak bilinen bu genellemeye göre; simetrik olmayan bileşiklerin(yani polar) alkenlere katılmasında, bileşiğin pozitif kısmı (genellikle hidrojen) en fazla hidrojene sahip olan karbona katılır.

### Alkenlerin Geometrik İzomerleri

Etan, (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) gibi bir bileşikte, iki metil grubu karbon-karbon tek bağı (sigma bağı) etrafında serbestçe döner. Etilen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) gibi karbon-karbon çift bağı içeren moleküllerde ise durum farklıdır. İki karbon atomu arasında sigma bağının yanında bir de pi bağı vardır. Karbon-karbon bağı etrafındaki dönme, sigma bağını etkilemez, fakat örtüşmüş 2p<sub>z</sub> orbitallerini düzleminden saptırarak pi bağlarını kısmen ya da tamamen bozar (bak. Şekil 10.16). Bu işlem 270 kJ/mol değerinde bir enerji girişi gerektirir. Bu nedenle karbon-karbon çift bağının dönmesi önemli ölçüde kısıtlanır, fakat olanaksız değildir. Sonuç olarak karbon-karbon çift bağı içeren moleküller (yani alkenler), bir kimyasal bağ kırılmadan birbirine dönüşemeyen geometrik izomere sahip olabilir.



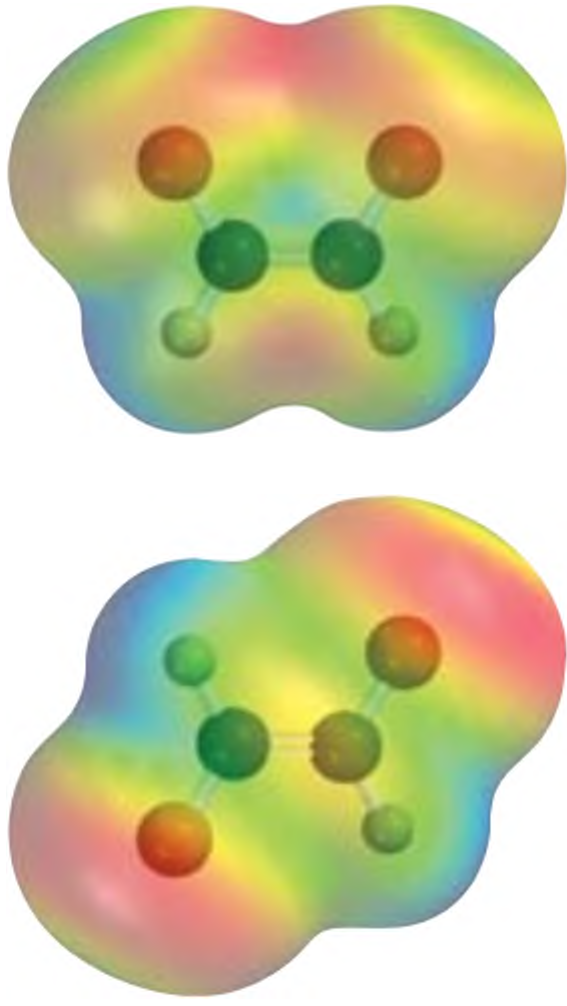
HCl ve etilen arasındaki katılma tepkimesi. Başlangıçta etkileşme HCl'in pozitif ucu (mavi) ile etilenin C=C bağının pi elektronlarının bulunduğu elektronca zengin bölgesi (kırmızı) arasındadır.



Propendeki CH<sub>2</sub> grubunda bulunan karbon atomu üzerinde elektron yoğunluğu daha büyüktür.

<sup>1</sup>Vladimir W. Markovnikov (1838–1904). Rus kimyacı. Markovnikov'un alkenlere katılma tepkimeleri ile ilgili gözlemleri ölümünden bir yıl sonra yayımlanmıştır.



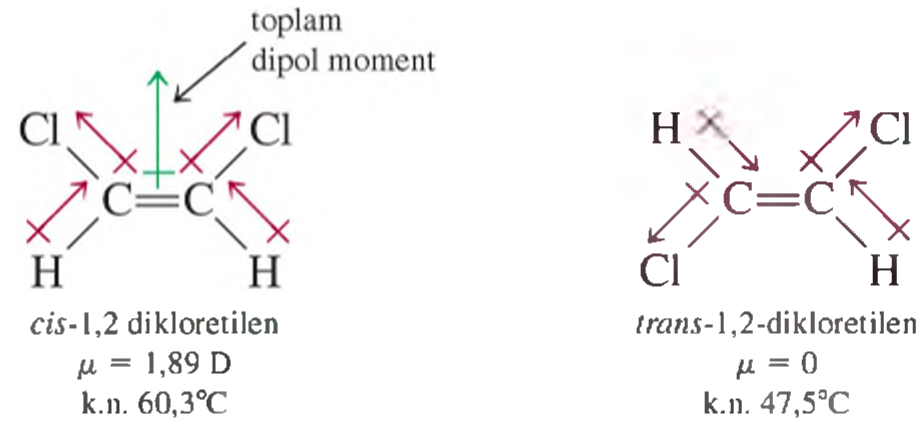


*cis*-dikloretilende (üstte) bağ momentleri birbirini güçlendirir ve molekül polardır. Tersi, *trans*-dikloretilen için geçerlidir ve molekül apolardır.



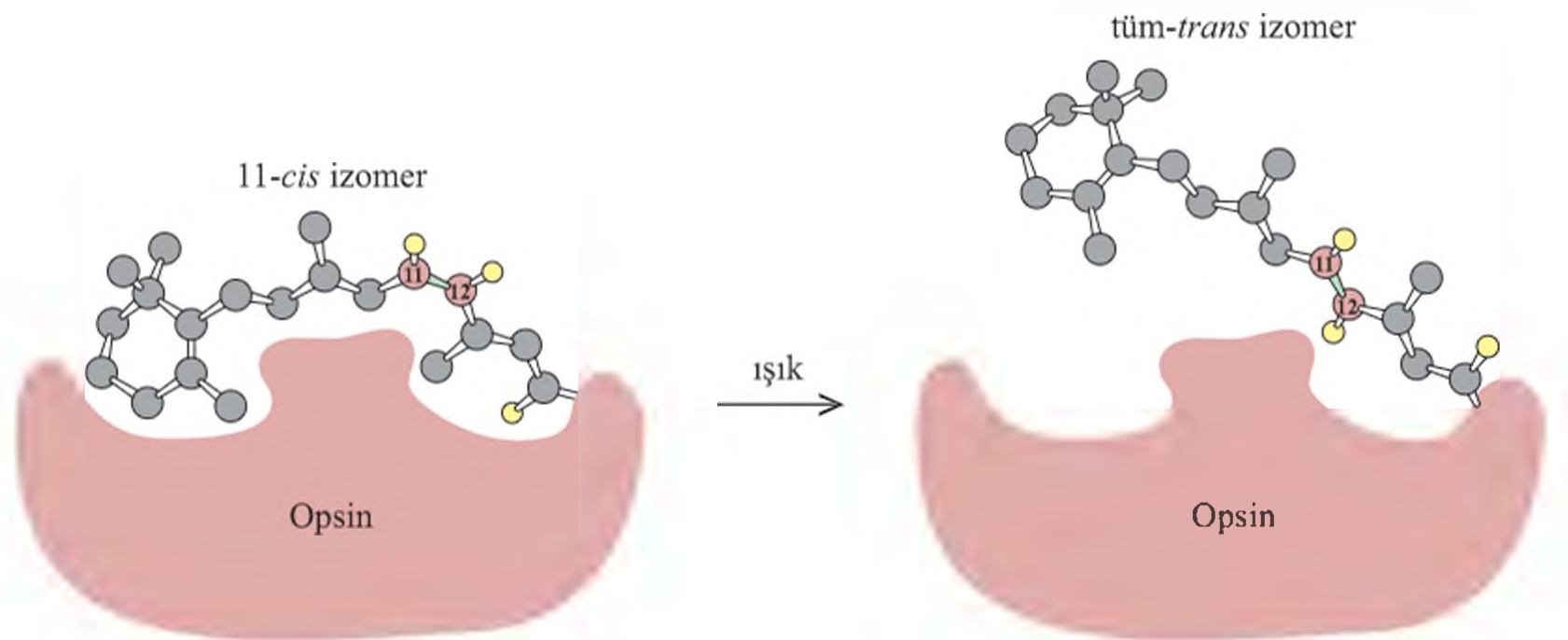
Retinada bulunan çubuk şeklindeki hücrelerin (rodopsin içeren) elektron mikroskop görüntüsü.

Dikloretilen ( $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ ) molekülü, *cis*-dikloretilen ve *trans*-dikloretilen olarak adlandırılan iki geometrik izomerden biri şeklinde bulunabilir:



Burada *cis* terimi belirli iki atom ya da atom grubunun birbirine komşu olduğu, *trans* terimi ise iki atom ya da atom grubunun birbirinin karşısında yer aldığı anlamına gelir. Genellikle, *cis* ve *trans* izomerler tümtüyle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bir geometrik izomeri diğerine dönüştürmek için genellikle ısı ve ışık enerjisi gerekir. Bu dönüştürme işlemine, *cis-trans* izomerleşmesi ya da geometrik izomerleşme denir. Yukarıdaki veriler, geometrik izomerleri ayırt etmek için dipol moment ölçümlerinin kullanılabileceğini göstermektedir. Genelde, *cis* izomerler bir dipol moment gösterirken *trans* izomerler göstermezler.

**Görme İşleminde *Cis-Trans* İzomerleşmesi.** Retinada ışığa yanıt veren moleküller, 11-*cis* retinal ve opsin diye adlandırılan iki bileşenden oluşan rodopsindir (Şekil 24.6). Retinal, ışığa duyarlı bir bileşik, opsin ise bir protein molekülüdür. Görünür bölgede 11-*cis* retinal bir foton aldığı anda karbon-karbon pi bağları kırılır ve tüm-*trans* retinale izomerleşir. pi bağlarının kırılmasıyla, kalan karbon-karbon sigma bağı serbestçe dönerek tüm-*trans* retinale dönüştür. Bu noktada bir elektriksel güç üretilir ve beyne iletilir, bu da bir görüntü oluşturur. Tüm-*trans* retinal, opsindeki bağ oluşturma yerlerine uygun değildir ve sonunda proteinden ayrılır. Zamanla *trans* izomer bir enzimle (ışık olmadan) yeniden 11-*cis* retinale dönüştürülür, *cis*-izomerin opsinine bağlanmasıyla yeniden rodopsin oluşturulur ve görme döngüsü tekrar başlayabilir.



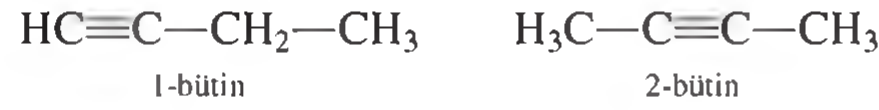
**Şekil 24.6** Görme sürecinde temel olay, rodopsindeki 11-*cis* retinalin tüm *trans* izomere dönüşmesidir. İzomerleşmenin gerçekleştiği ikili bağ, karbon- 11 ve karbon- 12 arasındadır. Basitleştirmek için hidrojen atomlarının çoğu gösterilmemiştir. Işık olmadığında bu dönüşüm ancak bin yılda bir kez gerçekleşir!

## Alkinler

**Alkinler**, en az bir karbon-karbon üçlü bağı içerirler.  $n = 2, 3, \dots$  olmak üzere, genel formülleri  $C_nH_{2n-2}$ 'dir.

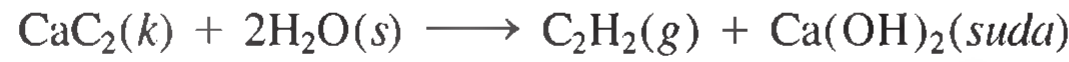
### Alkinlerin Adlandırılması

$C \equiv C$  içeren bileşiklerin adı *-in* ile biter. Yine, ana bileşiğin adı en uzun zincirdeki karbon atomlarının sayısı ile belirlenir (bak. Çizelge 24.1'de benzer alkan adı). Alkenlerde olduğu gibi, alkinlerin adları da karbon-karbon üçlü bağının yerini gösterir. Örneğin:



### Alkinlerin Özellikleri ve Tepkimeleri

En basit alkin etin, daha çok bilinen adıyla asetilendir ( $C_2H_2$ ). Asetilenin yapısı ve bağlanması Kesim 10.5'de tartışılmıştır. Asetilen, laboratuvarında kalsiyum karbür ve su arasında gerçekleşen bir tepkime ile elde edilen renksiz bir gazdır (k.n.  $-84^\circ\text{C}$ ):

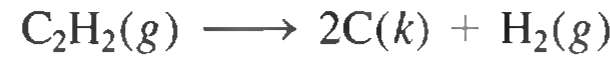


Asetilen endüstride yüksek yanma ısısından dolayı birçok önemli kullanıma sahiptir:



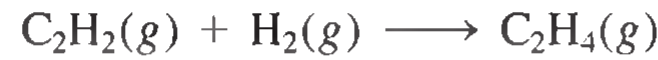
Bir "oksiasetilen alevinde" yanan asetilen, yüksek yanma ısısı nedeniyle aşırı sıcak ( $3000^\circ\text{C}$  civarında) alev oluşturur. Bu nedenle, oksiasetilen alevi metallerde kaynak yapmak için kullanılır (bak. s.259).

Asetilenin standart oluşum serbest enerjisi, alkanlardan farklı olarak pozitiftir ( $\Delta G^\circ_f = 209,2 \text{ kJ/mol}$ ). Bu, molekülün kararsız (elementlerine göre) ve bozunma eğilimine sahip olduğu anlamına gelir:

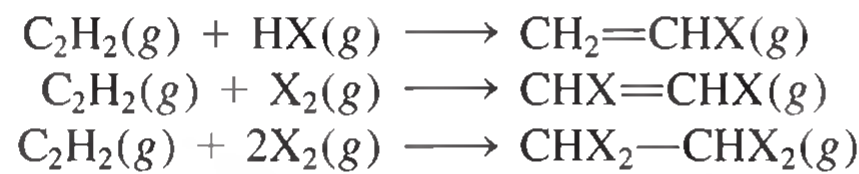


Bu tepkime uygun bir katalizör varlığında ya da basınç altında patlama şeklinde gerçekleşir. Güvenli bir şekilde taşınabilmesi için, bu gaz aseton gibi bir organik çözücüde ve orta derecede bir basınçta çözülmalıdır. Sıvı halde asetilen sarsıntıya karşı çok duyarlıdır ve yüksek derecede patlayıcıdır.

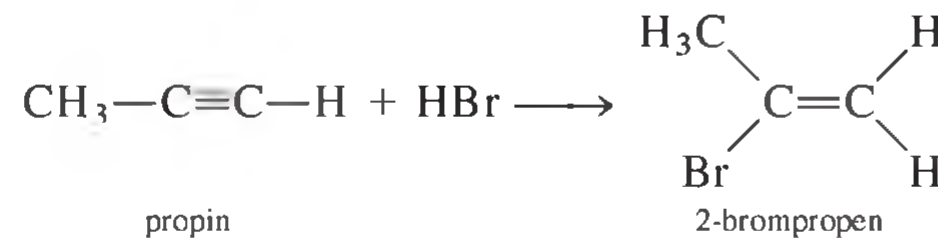
Doymamış bir hidrokarbon olan asetilen, etilen vermek üzere hidrojenlenebilir:



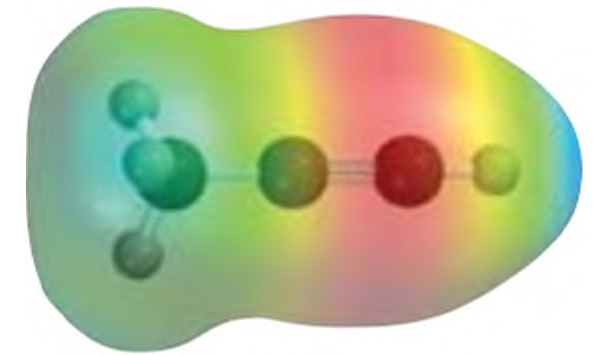
Asetilen, hidrojen halojenürler ve halojenlerle de aşağıdaki katılma tepkimelerini verir:



Metilasetilen (propin),  $\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ , alkin ailesinin ikinci üyesidir. Asetilenin verdiği tepkimelere benzer tepkimeler verir. Propinin katılma tepkimelerinde de Markovnikov kuralı geçerlidir:



Kalsiyum karbürün su ile tepkimesi, alev alabilen asetilen gazını oluşturur.



Propin. Markovnikov kuralını bu molekül üzerinde açıklayabilir misiniz?



## Yanan Buz

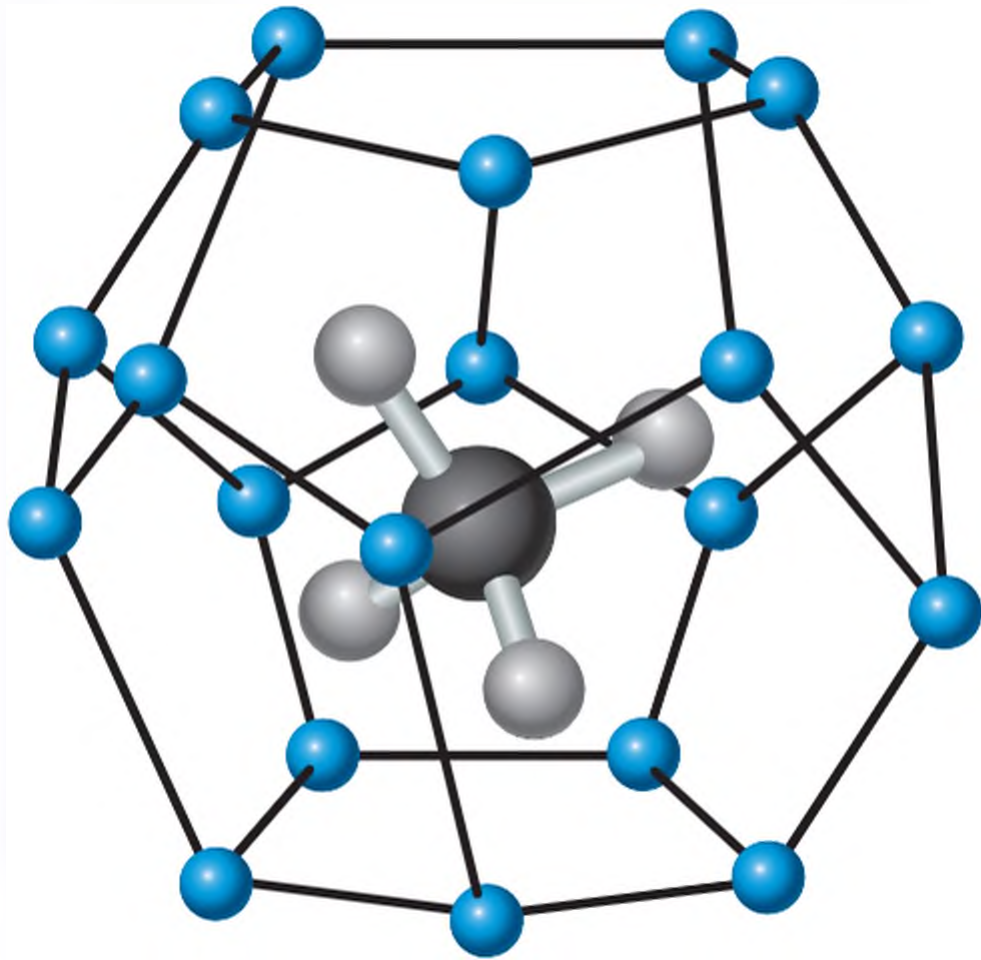
**Y**anan buz? Evet, böyle bir şey vardır. Yanan buz, *metan hidrat* olarak adlandırılır ve bunun Amerika'nın yıllarca enerji gereksinmesini karşılayacak miktarda olduğu bilinmektedir. Ancak bir çevre felaketine yol açmadan kazılıp çıkarılabilmesi konusunda bilim insanlarının yöntem geliştirmesi gerekmektedir.

Okyanus tabanındaki çamurlarda yaşayan bakteriler organik maddeleri tüketerek metan gazı üretirler. Yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşulları altında metan, donmuş su moleküllerince oluşturulan kristal kafeste hapsedilmiş tek tek doğalgaz moleküllerinden oluşan metan hidrata dönüşür. Metan hidrat topağı, gri bir buz küpü gibi görüntü alır fakat yanan bir kibrite tutulursa tutuşur.

Petrol şirketleri metan hidratı, soğuk iklimlerde doğal gazın aktarılmasında yüksek basınçlı boru hatlarının kullanılmaya başlandığı 1930'lardan beri bilmektedir. Gazın boru hattına girmesinden önce, su dikkatlice uzaklaştırılmazsa metan hidrat toprakları gaz akışını engelleyecektir.

Dünya okyanuslarındaki toplam metan hidrat rezervinin, yeryüzündeki tüm kömür, petrol ve doğalgazda bulunan karbon miktarının yaklaşık iki katı olan  $10^{13}$  ton karbon içerdiği tahmin

edilmektedir. Bununla birlikte metan hidrata saklı enerjinin elde edilmesi muazzam bir mühendislik mücadelesi demektir. Metan hidratın, okyanusun dip çamurunu bir arada tutan bir tür çimento gibi davrandığı sanılmaktadır. Hidrat çökeltileri ile sıkıştırma, metanın havaya salınmasına yol açan sualtı göçüklerine neden olabilir. Metan sera etkisi olan bir gaz olduğundan (bak. Kesim 20.5) bu olay çevre için ciddi sonuçlara neden olabilir. Bilim insanları, metan hidratın ani salınımının yaklaşık 10 000 yıl önceki son buzul çağının sonunu hızlandırabileceği üzerinde tartışmaktadır. Büyük kıta örtüsünün buzulları eridikçe, küresel deniz seviyeleri 90 metreden daha fazla yükselebilir ve hidrat birikintileri açısından zengin olan Kuzey Kutbu (Arktik) bölgesi suya gömülebilir. Nispeten sıcak olan okyanus suyu, hidratları eriterek küresel ısınmaya yol açabilecek olan büyük miktarlarda metan gazı açığa çıkarabilir.



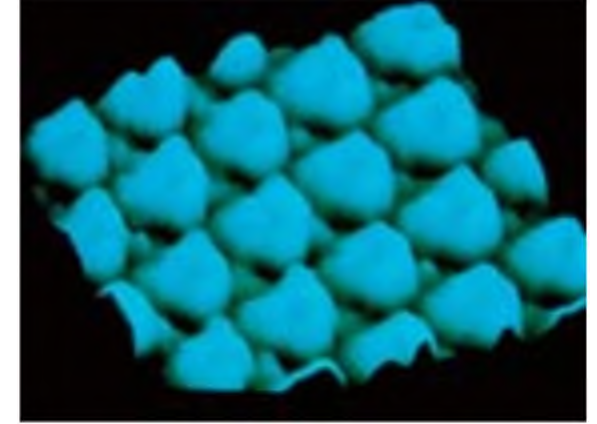
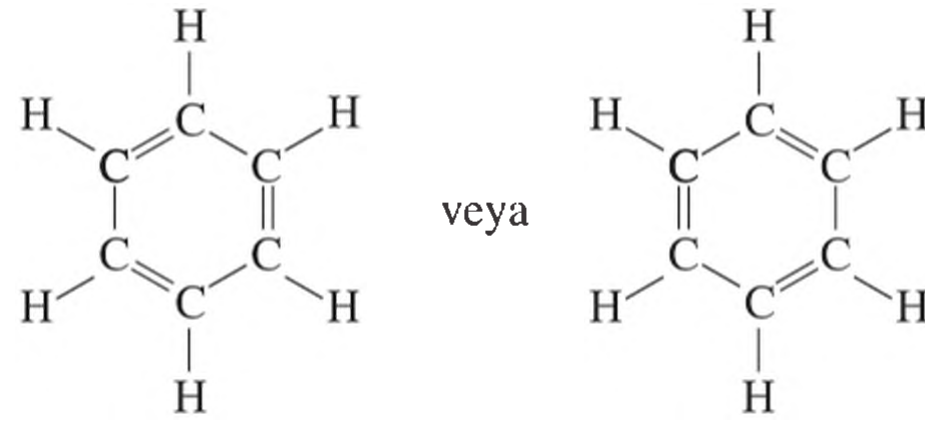
Metan hidrat. Hidrojen bağları ile biraraya gelen, donmuş su moleküllerince oluşturulan kristal kafeste (mavi küreler), metan molekülleri hapsedilmiştir.



Havada yanan metan hidrat.

## 24.3 Aromatik Hidrokarbonlar

Benzen ( $C_6H_6$ ), büyük organik bileşik ailesinin ana bileşigidir ve 1826'da Micheal Faraday tarafından keşfedilmiştir. Sonraki 40 yıl boyunca kimyacılar, benzenin molekül yapısını aydınlatmakla meşgul olmuşlardır. Molekülde az sayıda atom olmasına rağmen, karbonun dörtlü bağ oluşturma özelliğine uygun benzen yapısını gösterecek çok az yol vardır. Bununla birlikte önerilen yapıların çoğu benzenin bilinen özelliklerini açıklayamadığı için geri çekilmiştir. Sonunda 1865'te August Kekule<sup>1</sup>, benzen molekülünün altı karbon atomundan oluşan halkalı bir bileşik şeklinde, halkalı yapı ile gösterilebileceği sonucuna ulaşmıştır:



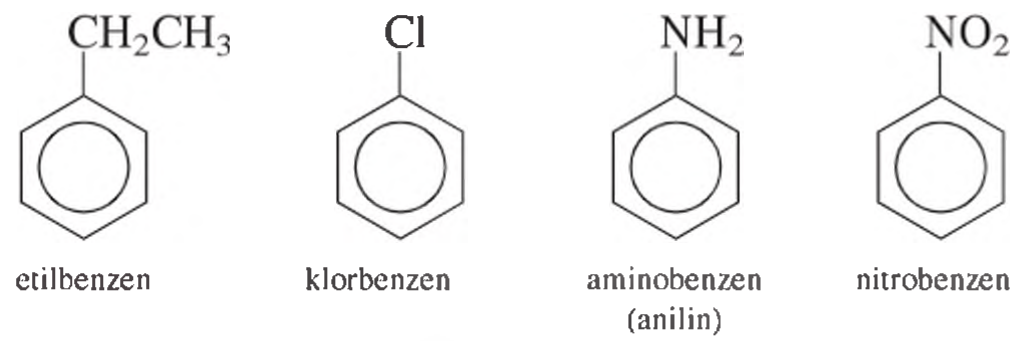
Kesim 9.8'de gördüğümüz gibi, benzenin özellikleri en iyi şekilde yukarıdaki rezonans yapıları ile gösterilebilir. Benzenin özellikleri delokalize molekül orbitalleriyle açıklanabilir (bak. s.454):

*Benzen moleküllerinin halkalı yapısını açıkça gösteren bir elektron mikroskop görüntüsü.*

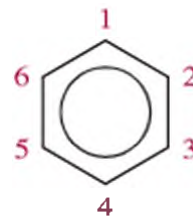


### Aromatik Bileşiklerin Adlandırılması

Monosübstitüe benzenlerin, yani bir H atomu ile başka bir atom ya da grubun yer değiştirdiği benzenlerin adlandırılması, aşağıda gösterildiği gibi oldukça basittir:



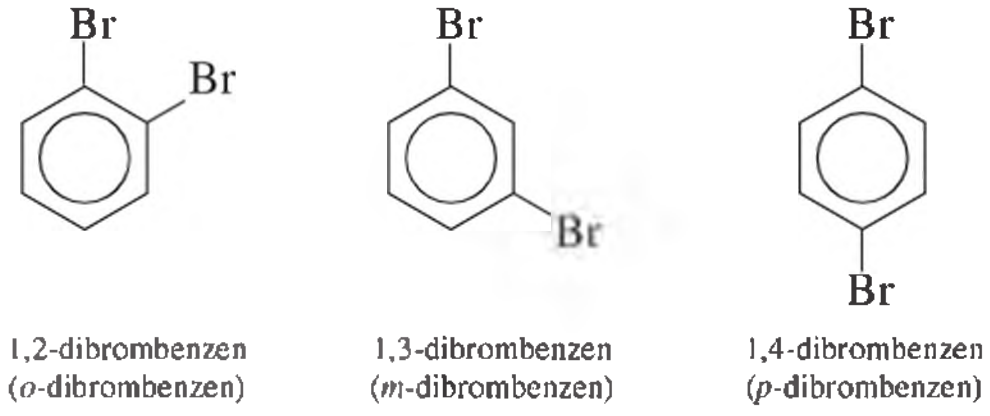
Eğer birden fazla süstitüent varsa, ikinci grubun yerinin birinciye göre belirtilmesi gerekir. Bunu yapmanın sistematik yolu karbon atomlarını aşağıdaki gibi numaralandırmaktır:



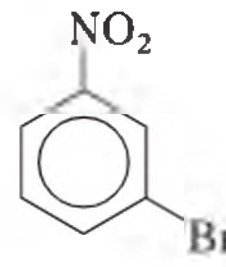
<sup>1</sup>August Kekule (1829–1896). Alman kimyacı. Kekule, kimyaya ilgi duymadan önce mimarlık öğrencisiydi. Dans eden yılanların kendi kuyruklarını ısırduğu bir rüyadan sonra benzen molekülünün yapısının esrarını çözdüğü söylenmektedir. Kekule'nin çalışması, birçokları tarafından ondokuzuncu yüzyılda kuramsal organik kimyanın parlak bir başarısı olarak kabul edilir.



Üç farklı dibrombenzen olabilir:



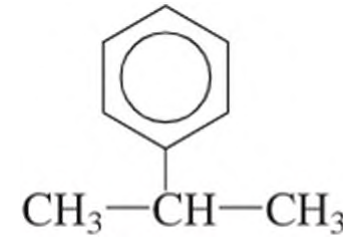
*o*-(*orto*), *m*-(*meta*) ve *p*-(*para*) örnekleri, yukarıda dibrombenzende gösterildiği gibi, bağlı grubun göreceli yerlerini belirtmek için de kullanılır. İki farklı süstitüe gruba sahip bileşikler, buna göre adlandırılır. Buna göre aşağıdaki bileşik:



3-bromnitrobenzen, ya da *m*-bromnitrobenzen olarak adlandırılır.

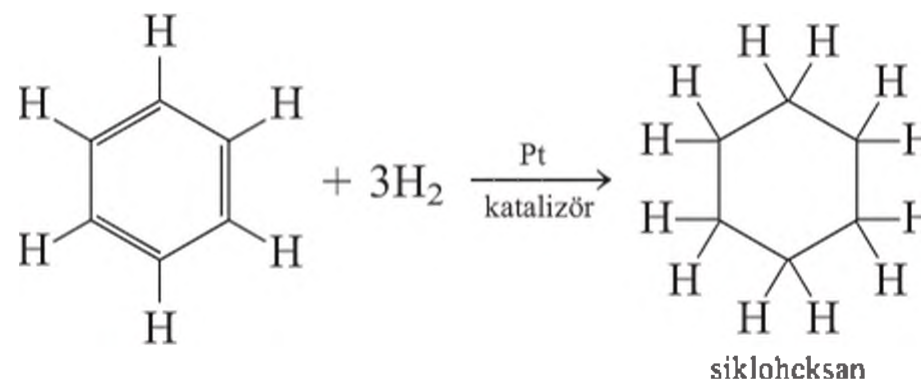
Benzenin bir hidrojen çıkarılmasıyla oluşan gruba *fenil* grubu denir. Buna göre aşağıdaki bileşik 2-fenilpropandır:

Bu bileşik izopropil benzen olarak da adlandırılır (bak.Çizelge 24.2).



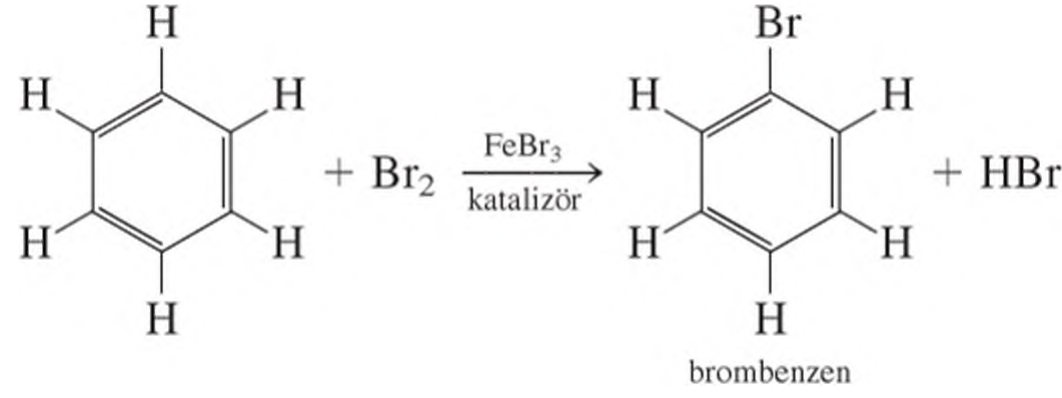
## Aromatik Bileşiklerin Özellikleri ve Tepkimeleri

Benzen, başlıca petrolden ve kömür katranından elde edilen renksiz ve yamcı bir sıvıdır. Benzenin belki de en dikkat çeken kimyasal özelliği tepkimeye pek yatkın olmamasıdır. Asetilenle aynı kaba formüle sahip (CH) ve yüksek derecede doymamış olmasına karşın, tepkimeye yatkınlığı hem etilen, hem de asetilenle çok daha azdır. Benzenin kararlılığı, elektronların delokalize olmasından kaynaklanmaktadır. Gerçekte benzen hidrojenlenebilir, ancak bu çok zor gerçekleşir. Aşağıdaki tepkime, alkenlerdeki benzer tepkimelere göre önemli derecede daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilebilir:

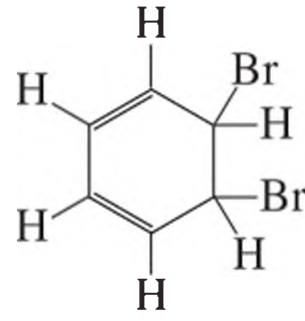


C=C'deki pi bağı daha kolay kırıldığından, daha önce alkenlerin halojenlerle katılma ürünleri oluşturmak üzere kolayca tepkime verdiklerini görmüştük. Benzenin halojenlerle verdiği en yaygın tepkimeler, *bir atom ya da atomlar grubunun diğer bir*

moleküldeki bir atom ya da atomlar grubu ile yer değiştirdiği *yerdeğiştirme tepkimeleri*dir. Örneğin:

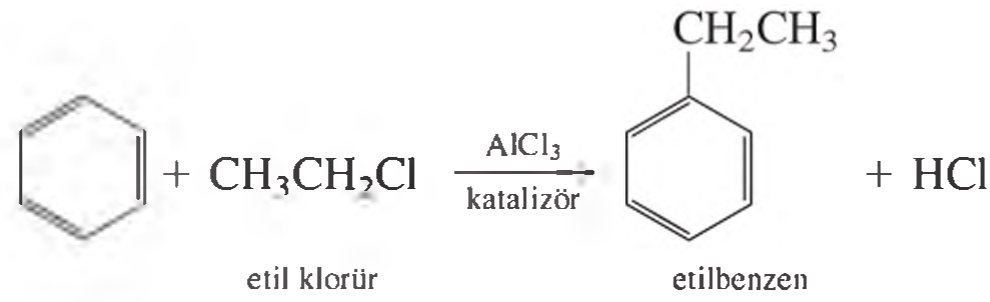


Eğer bu tepkime katılma tepkimesi olsaydı, ürtünde elektron delokalizasyonu aşağıdaki gibi yok olacaktı,

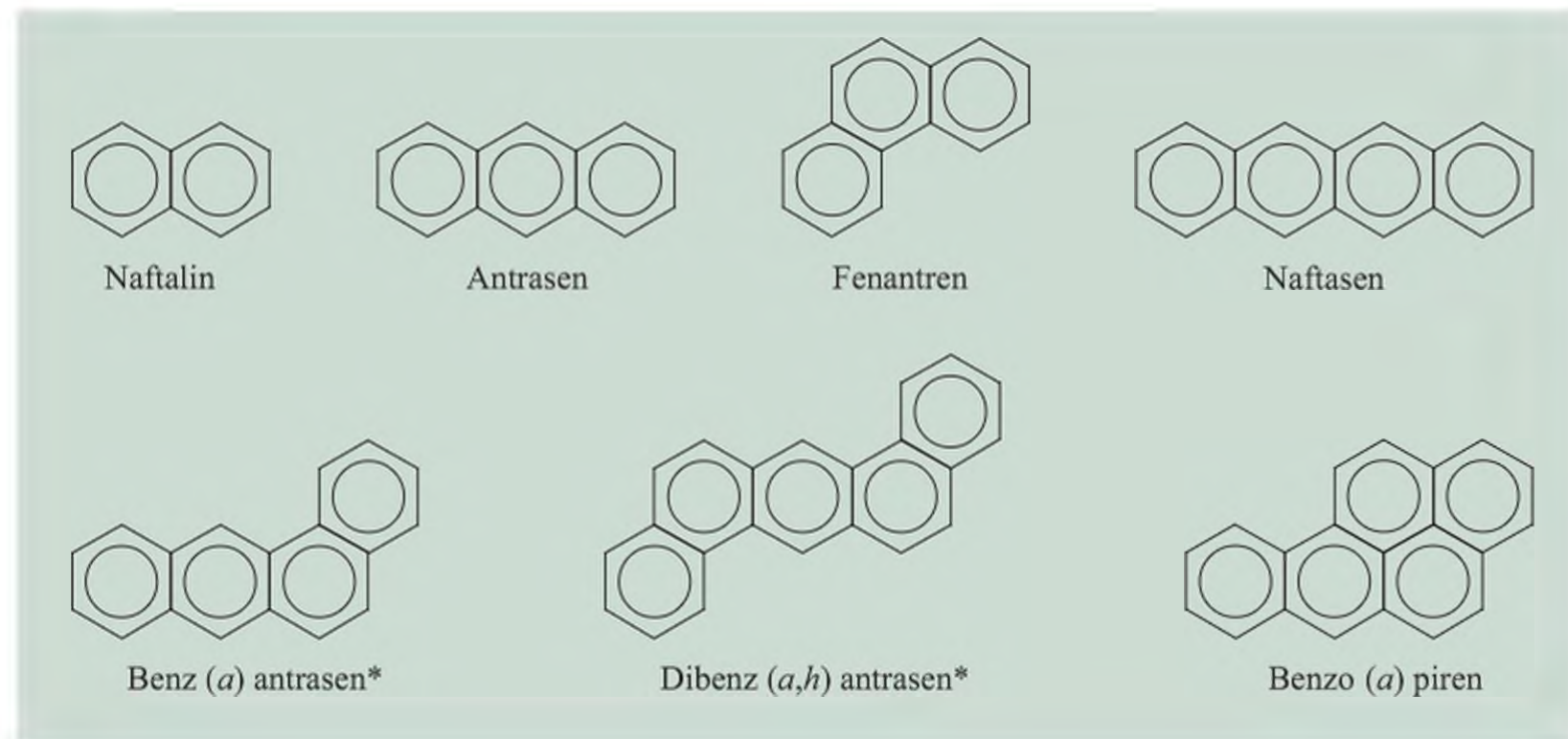


ve molekül yukarıda görüldüğü gibi aromatik özelliğini kaybedecekti.

Benzenin bir alkil halojenürle,  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde tepkimeye girmesi sağlanarak, halkaya alkil grupları sokulabilir:



Benzen halkalarının birbirine kaynaştırılmasıyla çok sayıda yeni bileşik oluşturulabilir. Bu *çok halkalı* aromatik hidrokarbonların bazıları Şekil 24.7’de gösterilmiştir. Bu bileşiklerden en çok bilineni güveye karşı kullanılan naftalindir. Bunlar ve benzer diğer birçok bileşik kömür katranında bulunur. Çok sayıda halka içeren bileşiklerden bazıları güçlü kanserojen maddelerdir. Bu maddeler insanlarda ve hayvanlarda kansere neden olurlar.



**Şekil 24.7** Bazı polisiklik (çok halkalı) aromatik hidrokarbonlar.\* ile gösterilen bileşikler, güçlü kanserojen maddelerdir. Doğada çok sayıda bu tür bileşikler vardır.

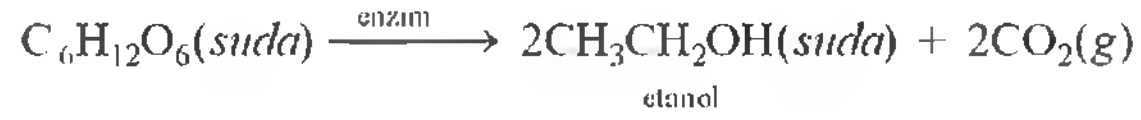


## 24.4 İşlevsel Grupların Kimyası

Şimdi ana bileşiklerin tepkimelerinin çoğundan sorumlu olan grupları, yani organik işlevsel grupları derinlemesine inceleyeceğiz. Özellikle de, oksijen ve azot içeren bileşiklere odaklanacağız.

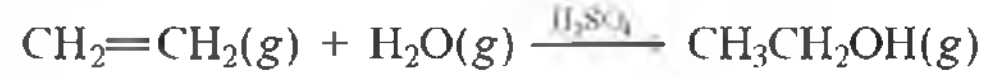
### Alkoller

Bütün *alkoller*, *hidroksil işlevsel grubunu*,  $—OH$  içerirler. Bazı yaygın alkoller Şekil 24.8'de gösterilmiştir. Şimdiye kadar en çok bilineni etil alkol ya da etanoldür. Etil alkol, şeker ya da nişastanın mayalanması ile biyolojik olarak üretilir. Oksijensiz ortamda bakteri kültüründe ya da mayada bulunan enzimler tepkimeyi hızlandırır:

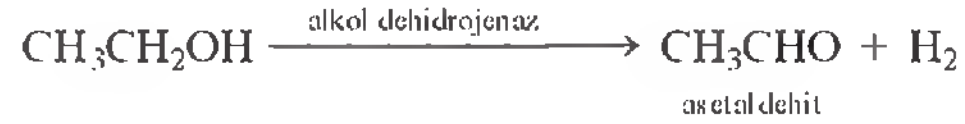


Bu tepkime enerji açığa çıkarır ve bu enerji mikroorganizmaların çoğalması ve diğer işlevleri için kullanılır.

Ticari olarak etanol,  $280^\circ C$  ve 300 atm'de etilen ile suyun birleştiği bir katılma tepkimesiyle elde edilir:



Etanol, organik bileşikler için çözücü olarak kullanılır. Ayrıca boyaların, yapay ilaçların, kozmetiklerin ve patlayıcıların üretiminde başlangıç maddesi olarak sayısız uygulamalara sahiptir. Yine alkollü içeceklerin de bir bileşenidir. Etanol, zehirli olmayan (daha doğrusu en az zehirli olan) döz zincirli bir alkoldür; vücudumuz etanolü asetaldehite yükseltgeyerek özümseyen ve *alkol dehidrojenaz* olarak adlandırılan bir enzim üretir:



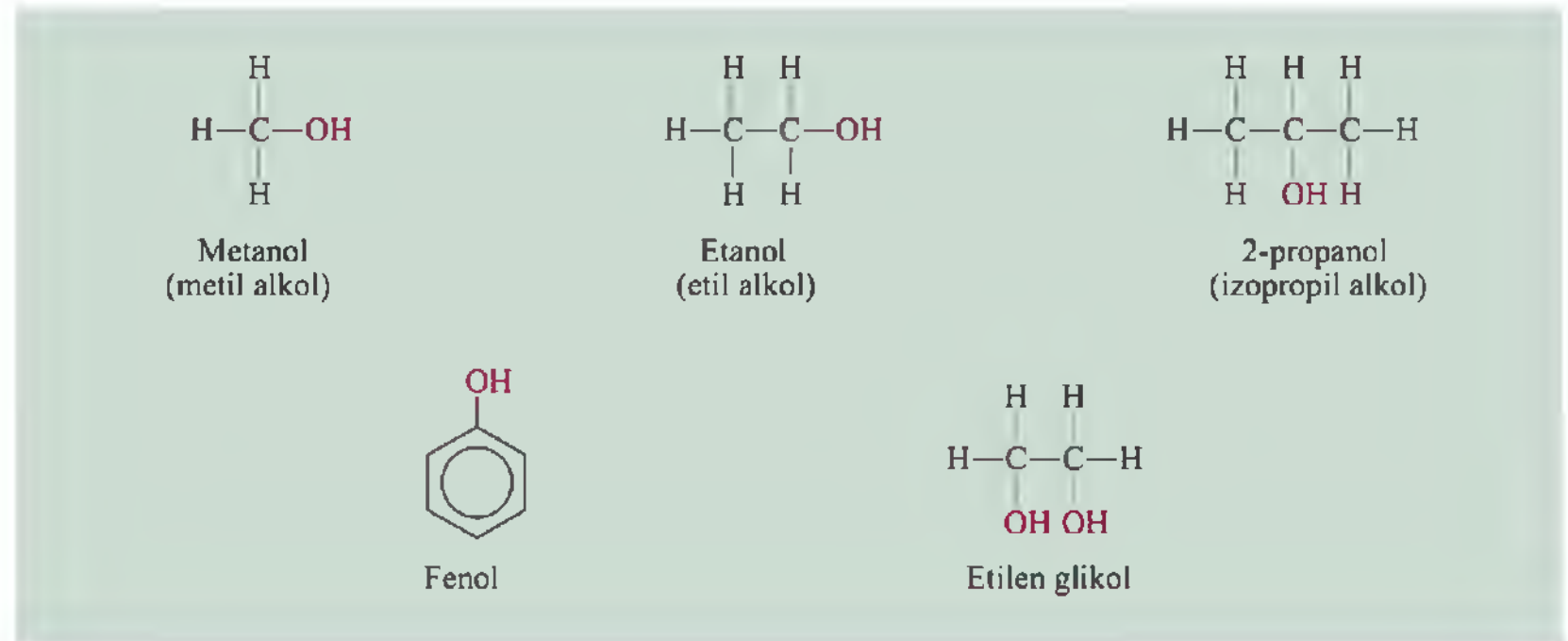
Bu eşitlik, gerçekte oluşan tepkimenin basitleştirilmiş bir şeklidir. Hidrojen atomları başka moleküller tarafından alınır ve hidrojen çıkışı olmaz.

Etanol, asitlendirilmiş dikromat gibi inorganik yükseltgenler tarafından asetaldehit ve asetik asite de yükseltgenebilir:

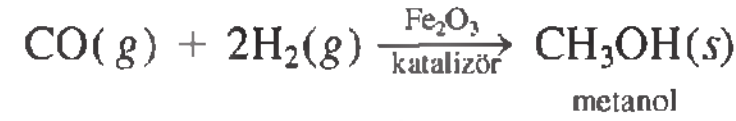


Sayfa 144'deki Kimya İşbaşında'ya bakınız.

**Şekil 24.8** Yaygın alkoller. Tüm bileşiklerin OH grubu taşıdığına dikkat ediniz. Fenolün özellikleri alifatik alkollerinkinden tamamen farklıdır.



Etanol bir alkandan (etan) türetildiği için düz zincirli bir alkoldür. En basit düz zincirli alkol metanoldür ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). *Odun alkolü* olarak adlandırılır. Bir zamanlar odunun kuru kuruya damıtılmasıyla elde edilmiştir. Günümüzde, endüstriyel olarak yüksek sıcaklık ve basınçta karbon monoksit ve moleküler hidrojenin tepkimesiyle elde edilmektedir:



Metanol çok zehirlidir. Yalnızca birkaç mililitre yutulması bulantı ve körlüğe neden olabilir. Endüstriyel olarak kullanılacak olan etanol, insanların içmesini engellemek için genellikle metanolle karıştırılır. Metanol ya da diğer zehirli bileşikler içeren etanol, *denature alkol* olarak adlandırılır.

Alkoller çok zayıf asit özelliği gösterirler. NaOH gibi güçlü bazlarla tepkime vermezler. Alkali metaller alkollerle hidrojen vermek üzere tepkimeye girerler:



Bununla birlikte yukarıdaki tepkime, Na ve su arasındaki aşağıdaki tepkimeden daha az şiddetlidir:



Diğer bilindik düz zincirli iki alkol, genellikle tuvalet ispiertosu olarak bilinen 2-propanol (ya da izopropil alkol) ve antifriz (donmayı önleyici) olarak kullanılan etilen glikoldür. Etilen glikol, iki  $-\text{OH}$  grubuna sahiptir ve su molekülleriyle yalnızca bir  $-\text{OH}$  grubuna sahip olan bileşiklerden daha etkin bir şekilde hidrojen bağları oluşturur (bak. Şekil 25.8). Çoğu alkoller, özellikle de düşük mol kütleli olanlar, kolayca alev alabilirler.



Alkoller, sodyum metali ile sudan daha yavaş tepkime verirler.

## Eterler

**Eterler.**  $R$  ve  $R'$  bir hidrokarbon grubu (düz zincirli ya da aromatik) olmak üzere  $R-\text{O}-R'$  bağlanmasına sahiptirler. Eterler, bir alkoksit ( $\text{RO}^-$  iyonu içeren) ve bir alkil halojenür arasındaki tepkimeyle oluşurlar:

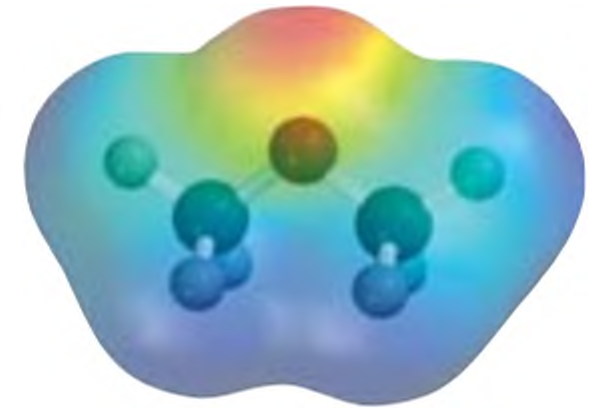
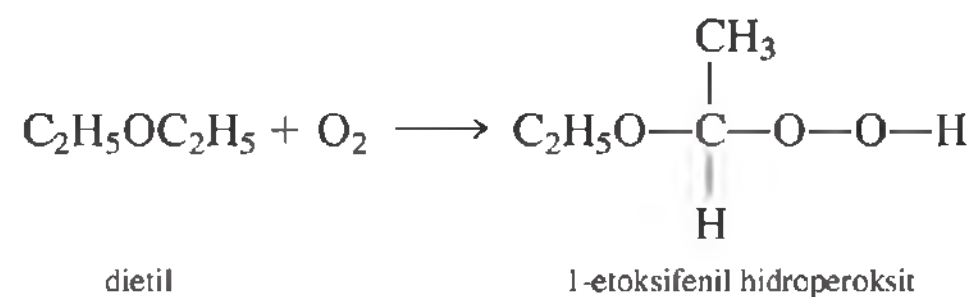


Dietil eter, endüstriyel ölçekte etanolün  $140^\circ\text{C}$ 'de sülfürik asitle ısıtılmasıyla elde edilir:



Bu tepkime, iki molekülden genellikle su gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla karakterize edilen **kondensasyon tepkimesine** bir örnektir.

Eterler de alkoller gibi çok kolay alev alabilirler. Havada bırakıldıklarında yavaşça patlayıcı peroksitler oluşturmaya eğilimlidirler:



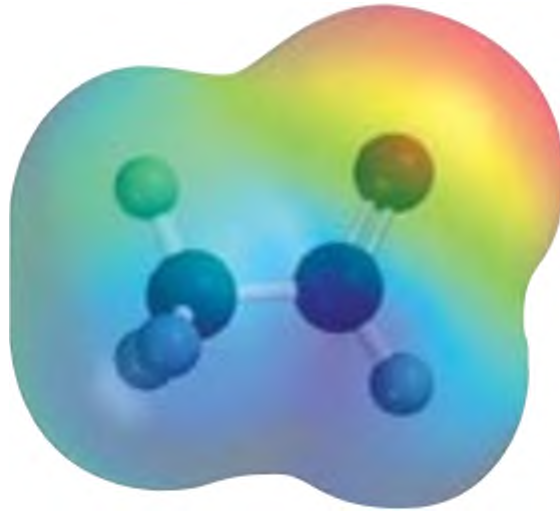
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$



Peroksitler —O—O— bağı içerirler ve en basit peroksit, hidrojen peroksittir,  $H_2O_2$ . Genelde “eter” olarak bilinen dietil eter uzun yıllardan beri anestezik olarak kullanılmaktadır. Dietil eter, merkezi sinir sisteminin etkinliğini baskılayarak bilinçsizlik oluşturur. Dietil eterin en büyük olumsuz yanı, solunum yollarını tahriş etmesi ve anesteziyen sonra bulantı ve kusma oluşturmastır. Şu anda, nispeten yan etkisi olmayan “Neofil” ya da metal propil eter,  $CH_3OCH_2CH_2CH_3$ , anestezik olarak tercih edilmektedir.

### Aldehitler ve Ketonlar

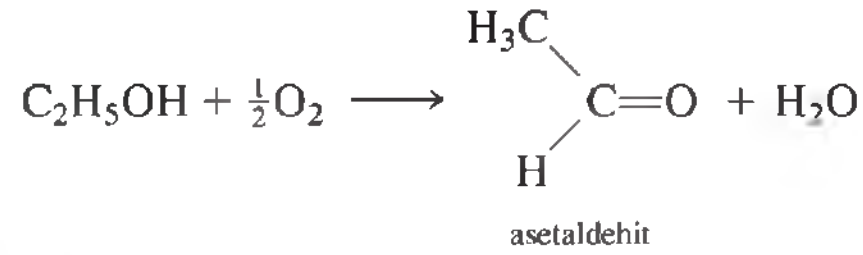
Ilımlı yükseltgeme koşullarında, alkollerin aldehit ve ketonlara dönüştürülmesi mümkündür:



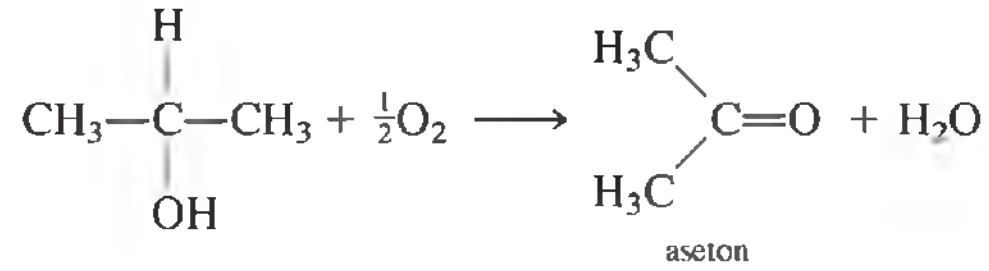
$CH_3CHO$



formaldehit



asetaldehit

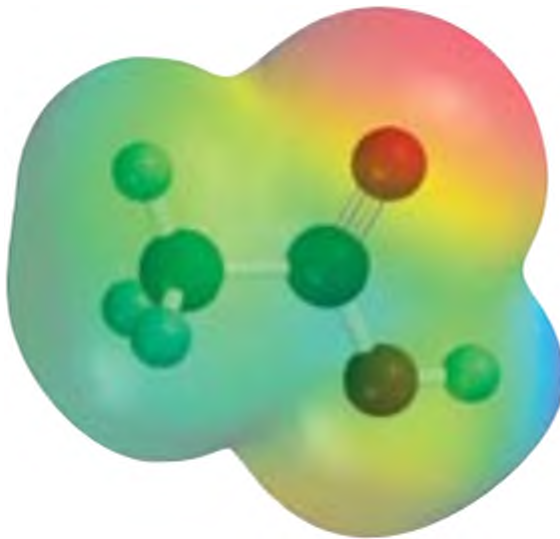
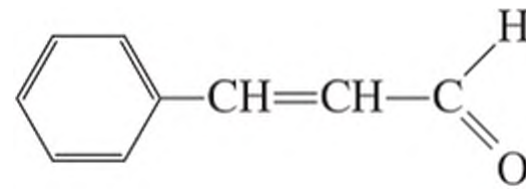


aseton

Bu bileşiklerde işlevsel grup *karbonil grubudur*,  $>C=O$ . *Aldehitte*, karbonil grubundaki karbona en az bir hidrojen atomu bağlıdır. *Ketonda* ise karbonil grubundaki karbon atomu iki hidrokarbon grubuna bağlıdır.

En basit aldehit olan formaldehit ( $H_2C=O$ ) polimerleşme eğilimindedir. Yani, moleküller büyük mol kütleli bir bileşik oluşturmak üzere birleşirler. Bu tepkime büyük miktarda ısı açığa çıkarır ve sıkça patlama şeklinde olur. Bu nedenle formaldehit genellikle sulu çözelti şeklinde (derişimi düşürmek için) hazırlanır ve depolanır. Bu hoş kokulu olmayan sıvı, polimer endüstrisinde başlangıç maddesi olarak (bak. Bölüm 25), laboratuvarlarda ise hayvan patolojik örneklerin bozulmasını önlemek amacıyla kullanılır. Sıranamik aldehit gibi daha büyük mol kütleli aldehitlerin hoş kokulu olması ilginçtir ve bunlar parfüm üretiminde kullanılır.

Sıranamik aldehit, tarçına özgün kokusunu verir.



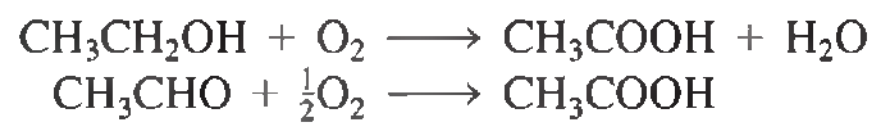
$CH_3COOH$

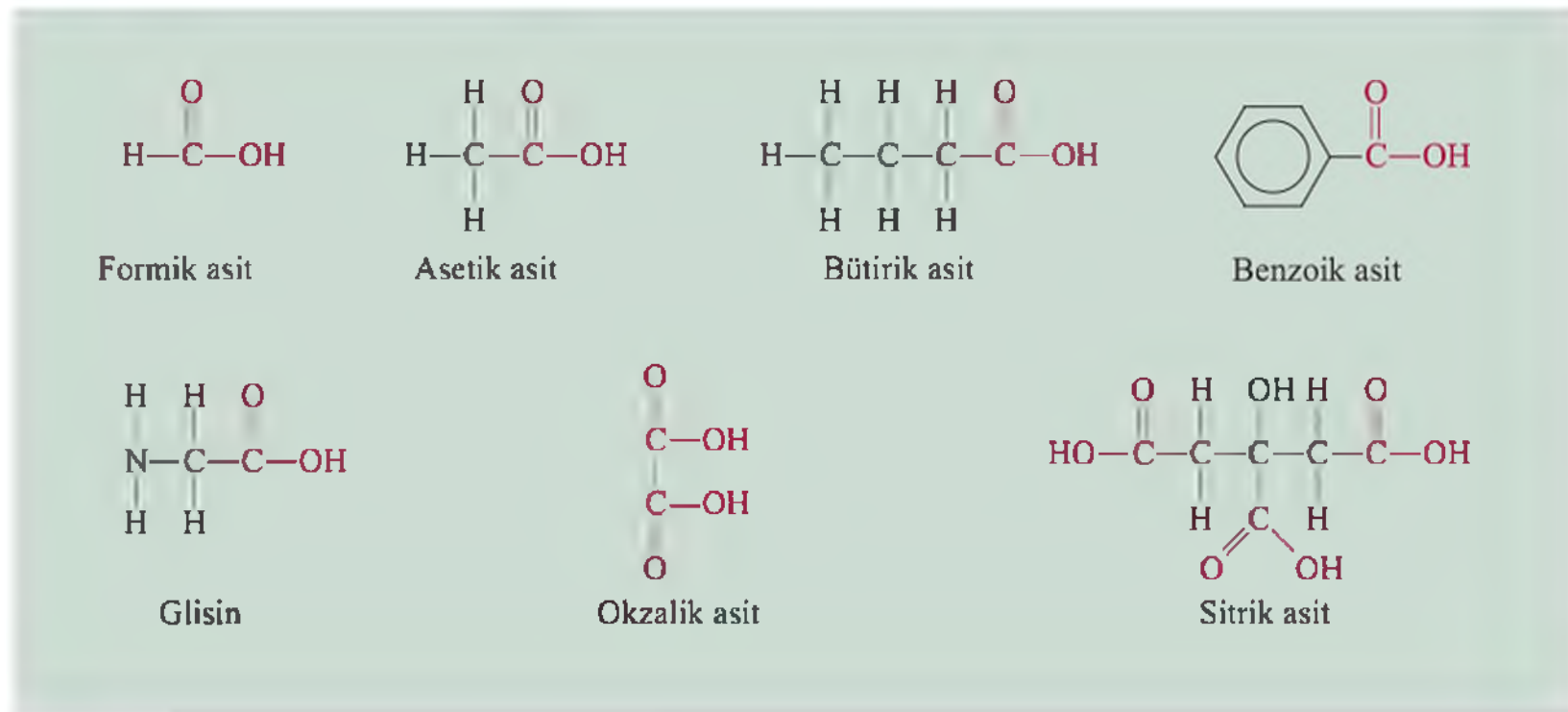
Ketonlar genellikle aldehitlerden daha az etkindir.

En basit keton olan aseton hoş kokulu bir sıvıdır başlıca, organik bileşikler için çözücü olarak ve tırnak cilasını çıkarmak için kullanılır.

### Karboksilli Asitler

Alkoller ve aldehitler uygun koşullarda *karboksil grubu*,  $-COOH$  içeren *karboksilli asitlere* yükseltgenirler:



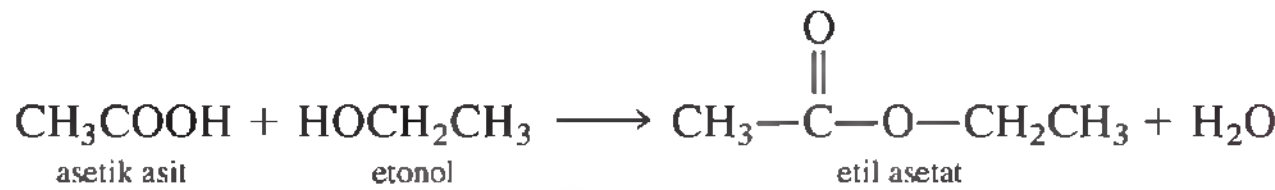


**Şekil 24.9** Bazı yaygın karboksilli asitler. Hepsinin COOH grubu taşıdığına dikkat ediniz. (Glisin, proteinlerde bulunan amino asitlerden biridir.)

Bu tepkimeler o kadar kolay gerçekleşir ki, örneğin şarap depolanırken havadaki oksijenden korunması gerekir. Aksi takdirde çok kısa sürede asetik asit oluşumu nedeniyle, sirkeye döner. Şekil 24.9'da çok bilinen bazı karboksilli asitlerin yapıları gösterilmiştir.

Karboksilli asitler doğada çok yaygındır. Bitki ve hayvanlar aleminde bulunurlar. Protein moleküllerinin tamamı, amino grubu ( $\text{—NH}_2$ ) ve karboksil grubu ( $\text{—COOH}$ ) içeren özel bir tür karboksilli asit olan amino asitlerden oluşur.

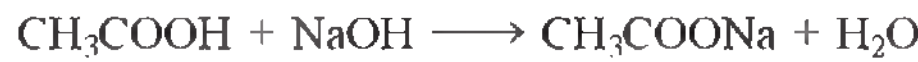
HCl,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi inorganik asitlerden farklı olarak, karboksilli asitler genellikle zayıf asitlerdir. Alkollerle hoş kokulu esterleri vermek üzere tepkimeye girerler:



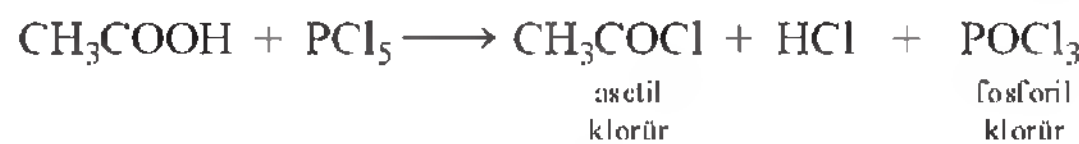
Şarapta etanolün asetik aside yükseltgenmesi enzimlerle katalizlenir.

Bu bir kondensasyon tepkimesidir.

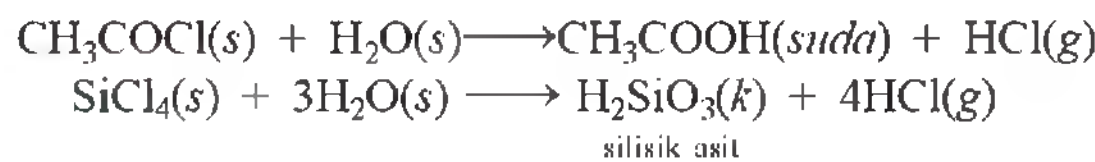
Karboksilli asitlerin diğer yaygın tepkimeleri ise nötrleşme tepkimeleridir:



Diğerleri ise asetil klorür gibi asit halojenürlerin oluşum tepkimeleridir:



Asit halojenürler, diğer birçok organik bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan etkin bileşiklerdir.  $\text{SiCl}_4$  gibi birçok ametal halojenürlere çok benzer şekilde hidroliz olurlar:



## Esterler

**Esterlerin genel formülleri  $R'\text{COOR}$ 'dir. Burada  $R'$  bir H ya da hidrokarbon grubu olabilir.  $R$  ise bir hidrokarbon grubudur.** Esterler parfümlerin üretiminde, şekerleme ve alkolsüz içecek endüstrisinde lezzetlendirici olarak kullanılır. Birçok meyve, kendine özgü koku ve lezzeti küçük miktarlardaki ester varlığına borçludur. Örneğin muz; 3-metilbütiril asetat ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), portakal; oktil asetat ( $\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ ) ve elma; metil bütirat ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ) içerir.



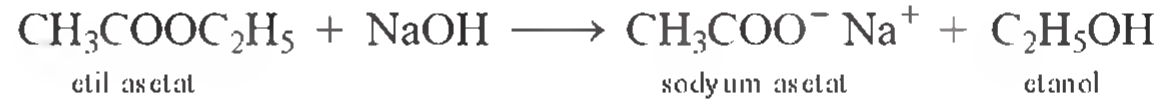
Meyvelerin kokusu büyük oranda, içerdikleri ester bileşiklerinden kaynaklanır.



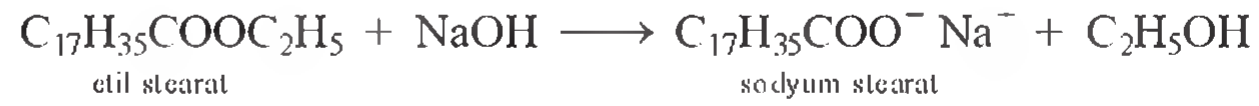
Esterlerdeki işlevsel grup, —COOR grubudur. Esterler, HCl gibi bir asit katalizörün varlığında su ile karboksilli asit ve alkol oluşturmak üzere hidroliz olurlar. Örneğin, etil asetat asitli çözeltide aşağıdaki gibi hidroliz olur:



Bu tepkime, önemli oranda gerçekleşen ters tepkime nedeniyle tamamlanamaz. Yani, alkol ve asitten ester oluşur. Öte yandan hidrolizde NaOH çözeltisi kullanıldığında sodyum asetat, etanolle tepkimeye girmez ve bu tepkime soldan sağa doğru tamamlanır:



Bu nedenle, ester hidrolizi genellikle bazik çözeltide yürütülür. NaOH'ın katalizör olarak davranmaktan ziyade tepkimeyle harcandığına dikkat etmek gerekir. **Sabunlaşma** terimi ilk olarak, yağ asidi esterlerinin sabun molekülleri (sodyum stearat) oluşturmak üzere bazik ortamda hidrolizini tanımlamak için kullanılmıştır:



Sabun etkisi sayfa 550'de incelenmiştir.

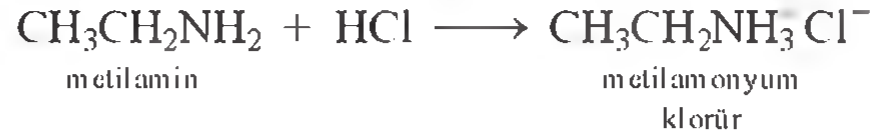
Günümüzde sabunlaşma, herhangi bir esterin bazik ortamda hidrolizi için kullanılan genel bir terim olmuştur.

## Aminler

**Aminler**,  $R_3N$  genel formülüne sahip organik bazlardır. Burada R, H ya da bir hidrokarbon grubu olabilir. Amonyakla olduğu gibi aminler su ile tepkimeye girerler:

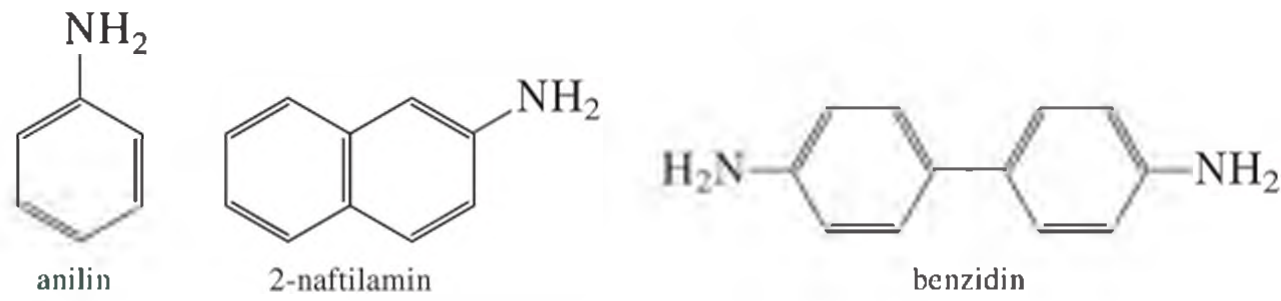


burada R bir hidrokarbon grubunu temsil eder. Tüm bazlar gibi aminler de asitlerle tepkimeye girdiklerinde tuzları oluştururlar:



Bu tuzlar genelde renksiz ve kokusuz katılardır.

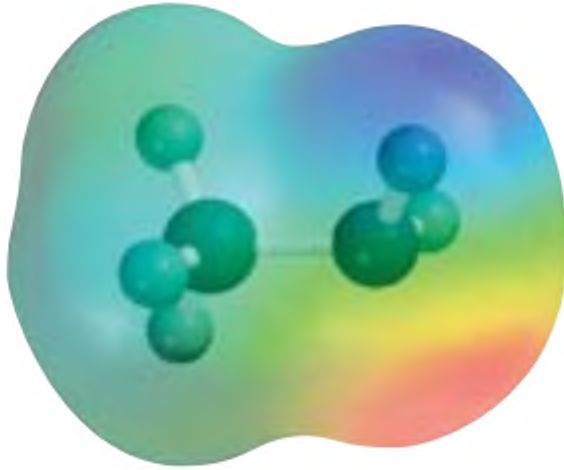
Aromatik aminler, başlıca boyaların üretiminde kullanılır. En basit aromatik amin olan anilin, zehirli bir bileşiktir; 2-naftilamin ve benzidin gibi diğer birçok aromatik amin olası kanser yapıcılarıdır:



## İşlevsel Grupların Özeti

$\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}\equiv\text{C}$  gruplarını da içeren, en çok bilinen işlevsel gruplar Çizelge 24.4'te özetlenmiştir. Organik bileşikler genellikle birden fazla işlevsel grup içerirler. Bir bileşiğin kimyasal tepkimeye yatkınlığı çoğu kez yapısında bulunan işlevsel grupların sayısı ve türü ile belirlenir.

Örnek 24.5, tepkimelerin tahmin edilmesinde işlevsel grupların nasıl kullanılacağını göstermektedir.



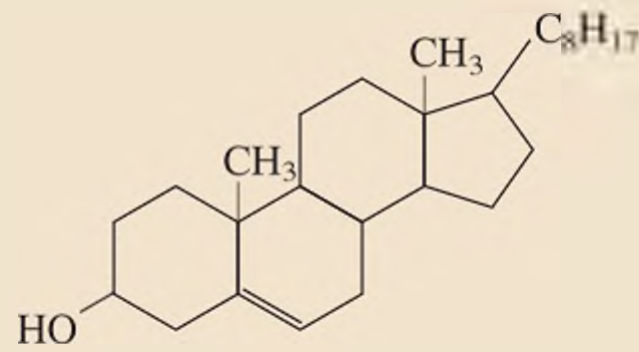
$\text{CH}_3\text{NH}_2$

**Çizelge 24.4** Önemli İşlevsel Gruplar ve Tepkimeleri

İşlevsel Grup	Adı	Tipik Tepkimeleri
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Karbon-karbon ikili bağı	Hidrojen, hidrojen halojenürler ve su ile katılma tepkimeleri; alkanları oluşturmak üzere hidrojenlenme tepkimeleri
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Karbon-karbon üçlü bağı	Halojenler ve hidrojen halojenürlerle katılma tepkimeleri; alken ve alkanları oluşturmak üzere hidrojenlenme tepkimeleri
$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{—X:} \\   \\ \text{X} \end{array}$ (X = F, Cl, Br, I)	Halojen	Yer değiştirme tepkimeleri: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{KI} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{KBr}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Hidroksil	Karboksilli asitlerle esterleşme (ester oluşumu) tepkimeleri; aldehit, keton ve karboksilli asitlere yükseltgenme
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\ddot{\text{O}} \\ \diagdown \end{array}$	Karbonil	Alkol oluşturmak üzere indirgenme; aldehitlerin karboksilli asitlere yükseltgenmesi
$\begin{array}{c} \text{:O:} \\    \\ \text{—C—}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Karboksil	Alkollerle esterleşme; fosfor pentaklorür ile asit klorürleri oluşturma tepkimesi
$\begin{array}{c} \text{:O:} \\    \\ \text{—C—}\ddot{\text{O}}\text{—R} \\   \\ \text{H} \end{array}$ (R = hidrokarbon)	Ester	Asitler ve alkollerle oluşturmak üzere hidrolizlenme
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{—}\ddot{\text{N}}\text{—} \\   \\ \text{R} \end{array}$ (R = H veya hidrokarbon)	Amin	Asitlerle amonyum tuzları oluşturma

**Örnek 24.5**

Kolesterol safra kesesi taşının ana bileşenidir ve kandaki yüksek kolesterol düzeyinin bazı kalp hastalıklarına neden olduğu sanılmaktadır. Bileşiğin aşağıda gösterilen yapısına bakarak: (a)  $\text{Br}_2$  (b)  $\text{H}_2$  (Pt katalizör varlığında) (c)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ile vereceği tepkimeleri tahmin ediniz.

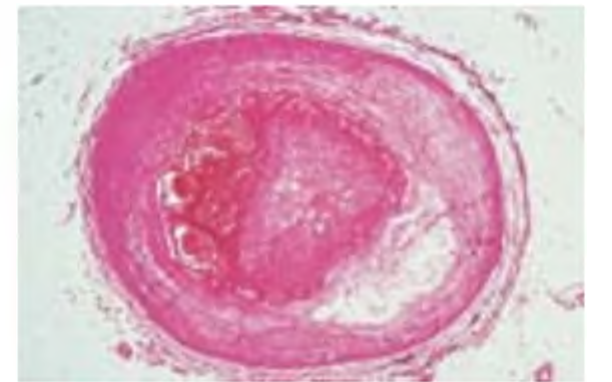


**İzlenecek Yol** Molekülün verebileceği tepkimelerin tipini tahmin etmek için, öncelikle işlevsel grupları belirmemiz gerekir (bak. Çizelge 24.4).

**Çözüm** Kolesterolde iki işlevsel grup vardır: hidroksil grubu ve karbon-karbon çift bağı.

(a) Bromla tepkimede, çift bağı içeren karbonlara brom katılır ve çift bağı tek bağına dönüştür.

(Devamı)



Kolesterol tarafından tıkanmaya başlayan bir damar.



## Petrol Endüstrisi

2010'da Birleşik Devletlerin enerji gereksinmesinin tahminen % 40'ı petrolden karşılanmıştır. Geri kalanı doğal gaz (yaklaşık %25), kömür (%23), hidroelektrik santraller (% 4), nükleer santraller (% 8) ve diğer kaynaklardan (% 0.5) sağlanmıştır. Petrol enerjinin yanı sıra ilaç, giysi ve diğer birçok ürünün üretilmesinde kullanılan çok sayıda organik kimyasal maddenin de kaynağıdır.

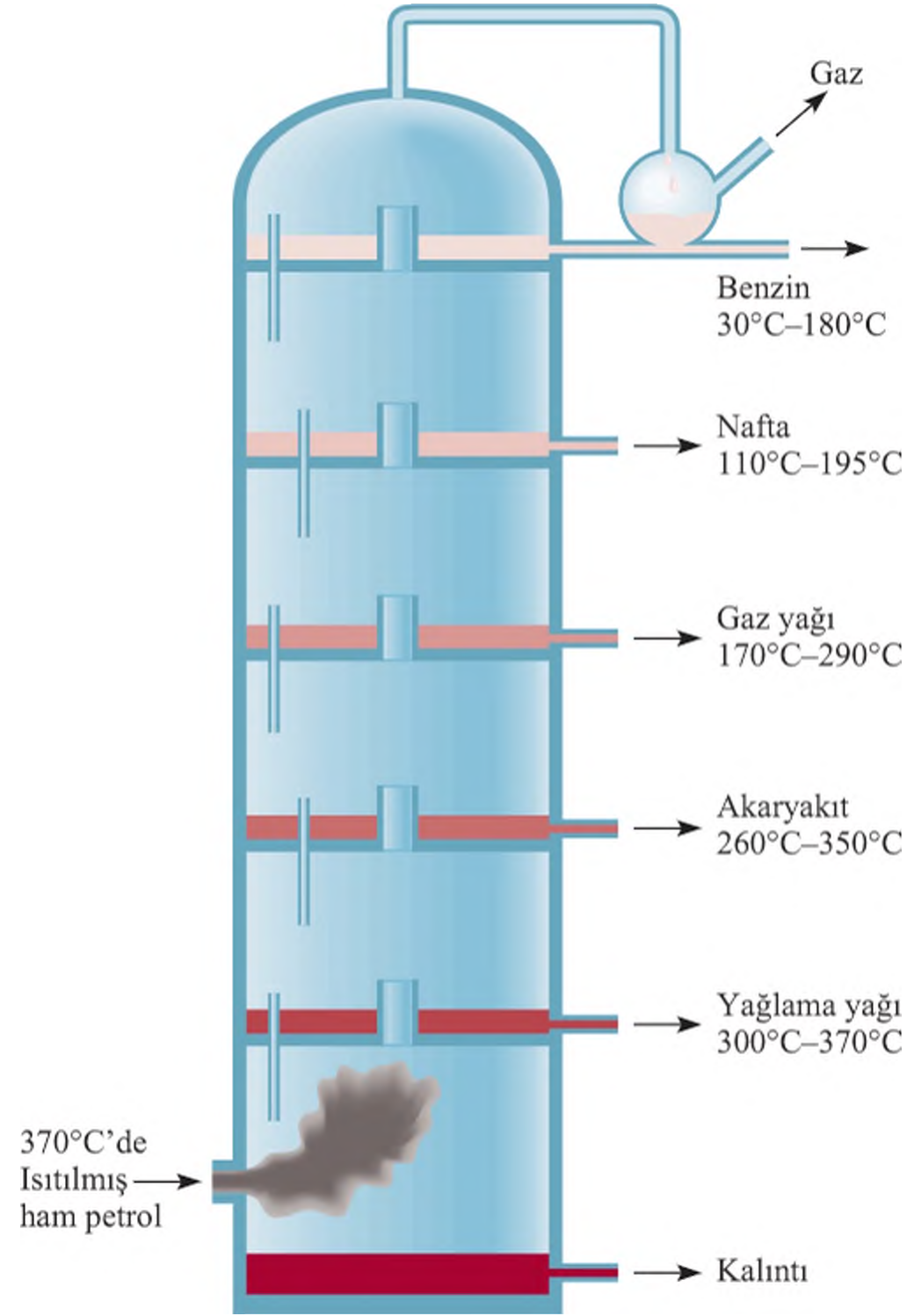
Arıtılmamış olan, viskoz koyu kahve renkli sıvı petrol, ham petrol olarak adlandırılır. Alkanların, alkinlerin, halkalı alkanların ve aromatik bileşiklerin karmaşık bir karışımı olan petrol, yer kabuğunda milyonlarca yıl boyunca hayvansal ve bitkisel maddelerin çoğunlukla bakteriler tarafından anaerobik bozunmasıyla oluşmuştur.

Petrol yatakları dünyada çok geniş alana yayılmıştır. ancak başlıca Kuzey Amerika, Meksika, Rusya, Çin, Venezuela ve tabii ki Orta Doğu'da bulunur. Petrolün gerçek bileşimi bölgeye göre değişir. Örneğin Birleşik Devletler'de Pensilvanya ham petrolü, çoğunlukla alifatik hidrokarbon iken, batı bölgelerindeki ham petrolün ana bileşenleri aromatik tabiatlıdır.

Petrol abartısız binlerce hidrokarbon bileşiği içerse de, bu bileşenler kaynama noktası aralıklarına göre sınıflandırabilir.



Ham petrol.

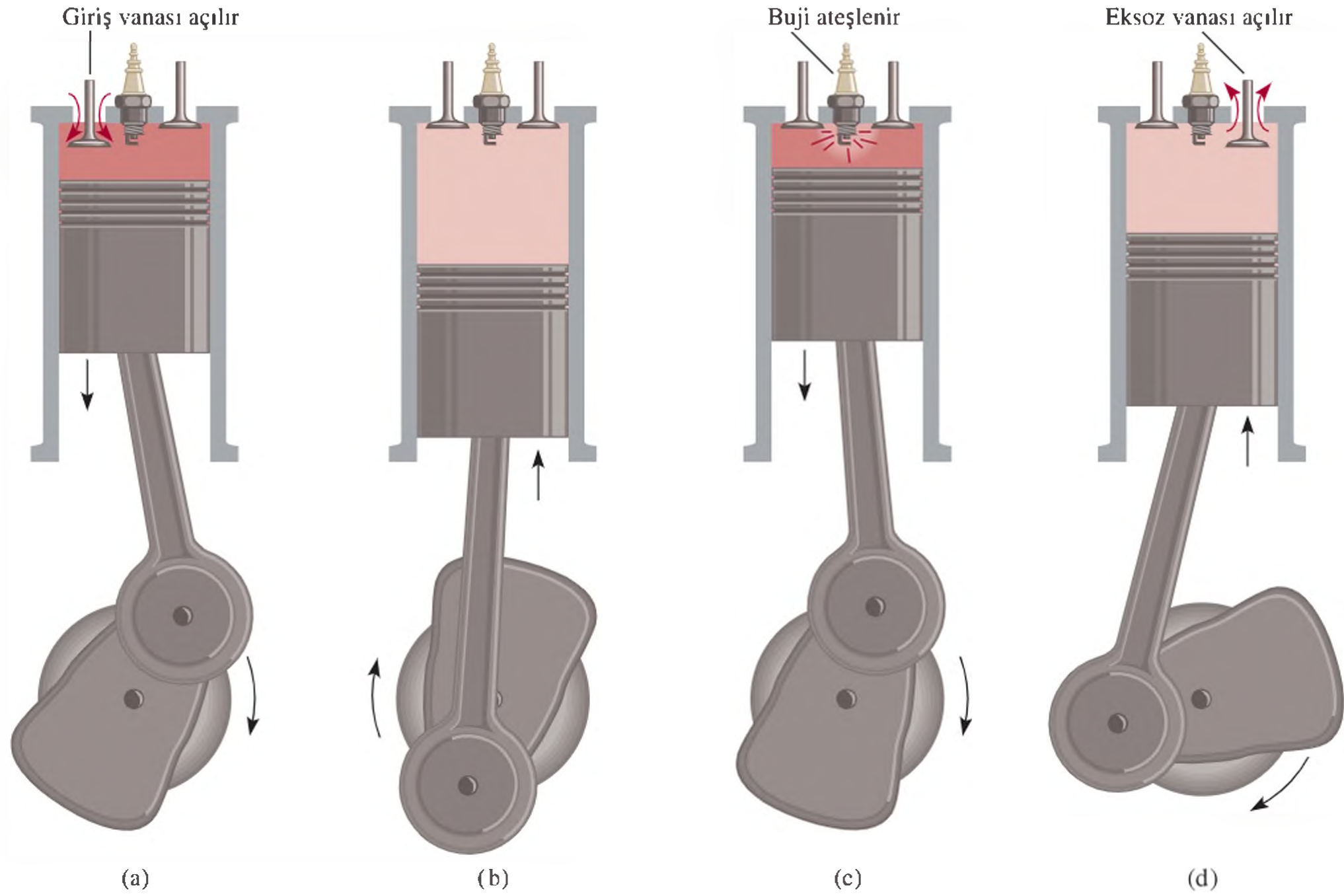


Ham petrolün bileşenlerine ayrılması için bir ayrışma damıtma kolonu. Sıcak buhar yukarı doğru hareket ettikçe yoğunlaşır ve ham petrolün çeşitli bileşenleri kaynama noktalarına göre ayrılarak şekilde gösterildiği gibi çekilir.

### Petrolün Temel Bileşenleri

Bileşen	Karbon Atomları*	Kaynama Noktası Aralığı (°C)	Kullanımı
Doğal gaz	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	-161'den 20'ye	Yakıt ve mutfak gazı
Petrol eteri	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	30-60	Organik bileşikler için çözücü
Ligroin	C <sub>7</sub>	20-135	Organik bileşikler için çözücü
Benzin	C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	30-180	Araç yakıtı
Gaz yağı	C <sub>11</sub> -C <sub>16</sub>	170-290	Roket ve jet motoru yakıtı, bina ısıtma
Akaryakıt	C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>	260-350	Bina ısıtma ve elektrik üretiminde yakıt
Yağlama yağı	C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub>	300-370	Otomobillerde ve makinalarda yağlama yağı

\*Bu sütundaki sayılar, söz konusu bileşiklerdeki karbon atomlarının sayısını gösterir. Örneğin C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, doğal gazdaki bileşiklerin karbon atomları sayısının 1-4 arasında değiştiğini gösterir.



*İçten yanmalı bir motorun dört aşamalı hareketi. Bu motor türü, uygulamada tüm otomobillerde kullanılır ve teknik açıdan dört zamanlı Otto çevrimli motor olarak tanımlanır. (a) Giriş vanası benzin-hava karışımının içeri girmesi için açılır (b) Sıkıştırma basamağında iki vana kapanır (c) Buji ateşlenir ve piston yukarı doğru itilir (d) Sonunda piston aşağı doğru inerken eksoz gazı çıkışı için eksoz vanası açılır.*

Bu hidrokarbonlar ayrımsal damıtma ile mol kütlelerine göre ayrılabilirler. Ham petrolün yaklaşık  $400^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılması, bu viskoz sıvıyı sıcak buhar ve akışkana dönüştürür ve bu haliyle ayırma kulesine gider. Buhar burada yükselir ve sıcaklığa bağlı olarak çeşitli bileşenlerinin sıvılaştırdığı toplama kapları içerisinde yoğunlaşır. Bazı gazlar kulenin üst kısmından çekilir ve buharlaşmamış kalıntı-petrol tabanda toplanır.

Benzin belkide en çok bilinen bir petrol ürünüdür. Uçucu hidrokarbonların bir karışımı olan benzin çoğunlukla alkanlar, sikloalkanlar ve biraz da aromatik hidrokarbonlar içerir. Bu bileşiklerin bazıları bir otomobil motoru için yakıt olarak diğerlerinden çok daha uygundur. Ancak, bu durumda benzinin daha da fazla arıtılması ve saflaştırılması sorunu ortaya çıkar.

Çoğu motorlu araçta, dört zamanlı *Otto çevrimi* kullanılır. Her bir silindirde gaz karışımının yavaşça genleşmesini sağlamak üzere, yandırmada benzin-hava karışımının kontrol edilmesi, mühendislikte önemli bir kaygıyı oluşturur. Eğer karışım

hızla yanarsa piston yumuşak ve kuvvetli bir itiş sağlamak yerine sertçe sarsılır. Bu hareket yanma enerjisinin hareket enerjisine dönüştürülme veriminde bir düşüşle birlikte "vuruntu" ya da "tekleme" sesi oluşturur. Düz zincirli hidrokarbonların vuruntu oluşturma eğilimleri daha fazla iken, dallanmış zincirli ve aromatik hidrokarbonlar istenen yumuşak itiş sağlayabilmektedirler.

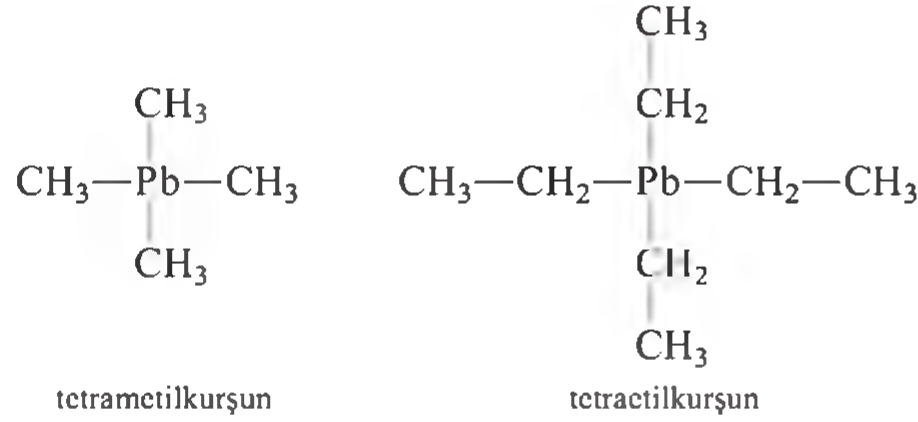
Benzinler genellikle vuruntuya neden olma eğiliminin bir ölçütü olan *oktan sayısına* göre değerlendirilir. Bu değerlendirmede, dallanmış bir  $\text{C}_8$  bileşiği olan 2,2,4-trimetilpentan veya izooktanın oktan sayısı keyfi olarak 100 olarak kabul edilirken, düz zincirli bir hidrokarbon olan *n*-heptan ise sıfır kabul edilir. Hidrokarbonun oktan sayısı büyüdükçe içten yanmalı motorun verimi artar. Dallanmış zincirli alifatik hidrokarbonlar gibi, benzen ve toluen gibi aromatik hidrokarbonlar da yüksek oktan sayılarına (sırasıyla 106 ve 120) sahiptir.

Hidrokarbonların oktan sayıları, az miktarda *vuruntu önle-*

(Devamı)



yici ajanlar eklenerek yükseltilebilir. Bunlardan en çok kullanılanlar aşağıda verilmiştir:

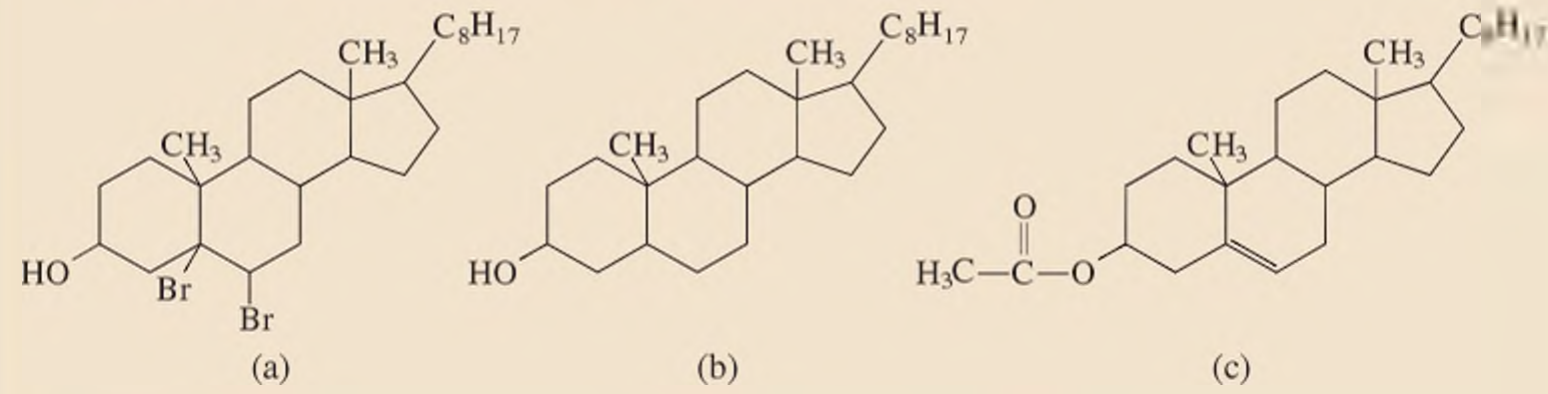


3,785 L benzine bu bileşiklerden 2 - 4 g eklenmesi, oktan derecesini 10 kat ya da daha fazla artırır. Ancak, kurşun yüksek derecede zehirli bir metaldir ve motorlu araçların eksozlarının

stürekli havaya salınması ciddi bir çevre sorunu oluşturur. ABD yasaları gereği 1974'ten sonra üretilen tüm motorlu araçlarda "kurşunsuz" benzin kullanılmaktadır. Benzinden kurşunun çıkarılmasının diğer bir gerekçesi ise, son üretilen araçlarda bulunan katalitik dönüştürücülerin kurşunla "zehirlenme" olasılığıdır. Kurşunsuz benzinde vuruntuyu en aza indirmek için, vuruntuyu azaltan ve yakıtın daha temiz yanmasını sağlayan, aynı zamanda oksijen içeriğini artıran, metil *ter*-bütil eter (MTBE) kullanılır. Ne yazık ki, 1990'ların sonuna doğru, benzin depolama tanklarından sızıntıyla içme suyu kaynaklarına geçen MTBE tespit edilmiştir. Bu bileşik suyun tadını ve kokusunu bozmakta ve insanlar için kanser tehlikesi oluşturmaktadır. Bu yazı yazılırken bazı eyaletlerde, yerine kullanılacak uygun bir bileşik bulunmamasına rağmen MTBE'nin benzinde kullanılması yasaklanmaya başlanmıştır.

**Şekil 24.10** Kolesterolün (a) brom molekülü (b) hidrojen molekülü (c) asetik asit ile tepkimesi sonucu oluşan ürünler.

- (b) Bu bir hidrojenleme tepkimesidir. Yine karbon-karbon çift bağı, karbon-karbon tek bağına dönüşür.
- (c) Asetik asit, hidroksil grubu ile ester ve su vermek üzere tepkimeye girer. Bu tepkimelerin ürünleri Şekil 24.10'da gösterilmektedir.



**Alıştırma** Aşağıdaki tepkimenin ürünlerini tahmin ediniz:



Berzer problem: 24.41.

Sayfa 1050'deki "Kimya İşbaşında" adlı okuma parçasında, petrolde bulunan temel organik bileşikler gösterilmektedir.

## Olguların ve Kavramların Özeti

- Karbon atomları diğer karbon atomlarına düz ya da dallanmış zincirler şeklinde bağlandıkları için, karbon diğer birçok elementten daha fazla bileşik oluşturabilir.
- Organik bileşikler iki tip hidrokarbondan türetilir: alifatik hidrokarbonlar ve aromatik hidrokarbonlar.
- Metan,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  genel formülüne sahip hidrokarbon ailesinin, alkanların en basitidir. Siklopropan ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), alkanların karbon atomlarının bir halka oluşturduğu halkalı alkanların en basit üyesidir. Alkanlar ve sikloalkanlar (halkalı alkanlar) doymuş hidrokarbonlardır.

4. Etilen ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ),  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  genel formülüne sahip karbon-karbon ikili bağına sahip bir hidrokarbon sınıfı olan olefinlerin ya da alkenlerin en basit üyesidir.
5. Asetilen.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  genel formülüne sahip. karbon-karbon üçlü bağı içeren bir hidrokarbon sınıfı olan alkinlerin en basitidir.
6. Bir ya da daha fazla benzen halkası içeren bileşikler aromatik bileşikler olarak adlandırılır. Bu bileşikler halojen ve alkil gruplarıyla yer değiştirme tepkimesine girerler.
7. İşlevsel gruplar, bulundukları moleküllere özgün kimyasal etkinlikler kazandırır. İşlevsel grupları ile tanımlanan bileşik sınıfları; alkol, eterler, aldehitler ve ketonlar, karboksilli asitler, esterler ve aminlerdir.

## Anahtar Kelimeler

Aldehit, s. 1046

Alifatik hidrokarbon, s. 1028

Alkan, s. 1029

Alken, s. 1035

Alkin, s. 1039

Alkol, s. 1044

Amin, s. 1048

Aromatik hidrokarbon, s. 1028

Doymamış hidrokarbon, s. 1037

Doymuş hidrokarbon, s. 1029

Ester, s. 1047

Eter, s. 1045

Hidrokarbon, s. 1028

İşlevsel grup, s. 1028

Karboksilli asit, s. 1046

Katılma tepkimeleri, s. 1037

Keton, s. 1046

Kondensasyon tepkimesi, s. 1045

Organik kimya, s. 1028

Sabunlaşma, s. 1048

Sikloalkan, s. 1035

Yapı izomeri, s. 1029

Yer değiştirme tepkimesi, s. 1042

## Sorular ve Problemler

### Organik Bileşiklerin Sınıflandırılması

#### Tarama Soruları

- 24.1 Karbonun neden diğer birçok elementten çok daha fazla bileşik oluşturduğunu açıklayınız.
- 24.2 Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar arasındaki fark nedir?

### Alifatik Hidrokarbonlar

#### Tarama Soruları

- 24.3 Hidrokarbonlar için “doymuş” ve “doymamış” ne anlama gelir? Doymuş ve doymamış hidrokarbona birer örnek veriniz.
- 24.4 Metanın üç kaynağını belirtiniz.
- 24.5 Alkenler geometrik izomeri gösterirler. çünkü  $\text{C}=\text{C}$  bağları etrafında dönme kısıtlıdır. Nedenini açıklayınız.
- 24.6 Alkenlerden farklı olarak, alkanlar ve alkinlerin geometrik izomerlerinin olmamasının nedeni nedir?
- 24.7 Markovnikov kuralı nedir?
- 24.8 Alkan, alken ve alkinlere özgü tepkimeleri belirtiniz.
- 24.9 Bir bileşikteki bir karbon atomunun kiral olup olmadığını hangi etmen belirler?
- 24.10 Kiral sübstitüe alkan ve akiral sübstitüe alkana birer örnek veriniz.

#### Problemler

- 24.11  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ 'nın olası tüm yapı izomerlerini çiziniz.

- 24.12 *n*-pentanın,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , klorlanmasıyla kaç tane farklı klorpentan ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ ) üretilebilir? Her bir molekülün yapısını çiziniz.

- 24.13  $\text{C}_4\text{H}_8$  molekülü için olası tüm izomerleri çiziniz.

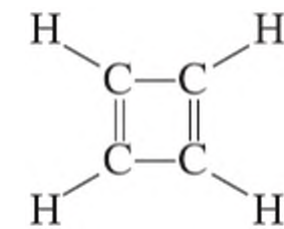
- 24.14  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  molekülü için olası tüm izomerleri çiziniz.

- 24.15 Pentanın ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) yapı izomerleri oldukça farklı kaynama noktalarına sahiptir (bak. Örnek 24.1). Kaynama noktasında gözlenen farklılığı bu izomerlerin yapısına dayanarak açıklayınız.

- 24.16 Aşağıdaki bileşiklerden hangilerinin alkan, sikloalkan, alken ya da alkin olduğunu formüllerini çizmeden nasıl belirlersiniz: (a)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , (b)  $\text{C}_4\text{H}_6$ , (c)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , (d)  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , (e)  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

- 24.17 *cis*-2-büten ve *trans*-2-bütenin yapılarını çiziniz. Bu iki bileşikten hangisi hidrojenlendiğinde daha fazla ısı verir? Açıklayınız.

- 24.18 Siklobütadienin kararlı bir molekül olmasını bekler miydiniz? Nedenini açıklayınız.



- 24.19 Etilenin iki hidrojen atomu, bir flor ve bir klor atomu ile yer değiştirdiğinde kaç farklı izomer türetilir?



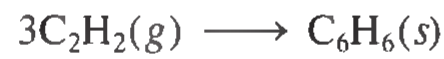
Yapılarını çiziniz ve adlandırınız. Hangilerinin yapı, hangilerinin geometrik izomer olduğunu gösteriniz.

**24.20** Aşağıdaki iki bileşiği ayırmaya yardımcı olacak iki kimyasal deney öneriniz:



24.21 Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) alkenlerin ikili bağına  $\text{H}^+$  ve  $^-\text{OSO}_3\text{H}$  şeklinde katılır. Sülfürik asit (a) etilen ile (b) propen ile tepkimeye girdiğinde oluşacak ürünleri tahmin ediniz.

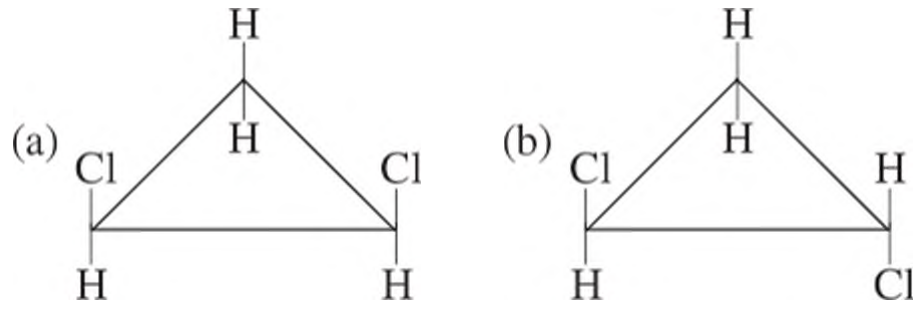
**24.22** Asetilen kararsız bir bileşiktir. Aşağıda gösterildiği gibi benzen oluşturma eğilimine sahiptir:



Bu tepkime için  $25^\circ\text{C}$ 'de standart entalpi değişimini  $\text{kJ/mol}$  olarak hesaplayınız.

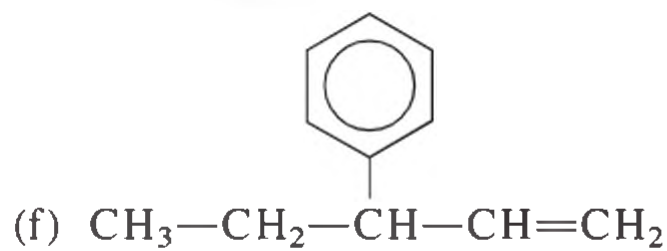
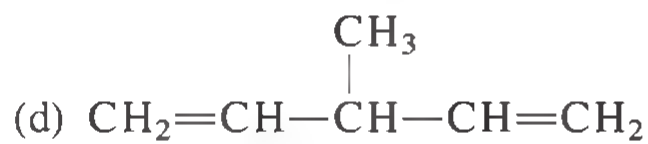
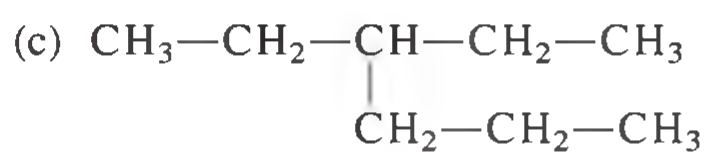
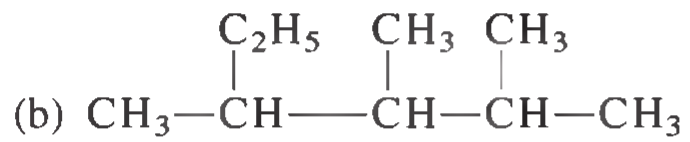
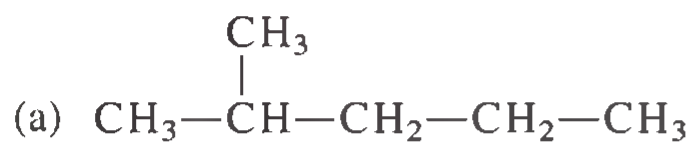
24.23  $\text{HBr}$  (a) 1-bütene (b) 2-bütene katıldığında oluşacak ürünler nelerdir?

**24.24** Geometrik izomerler  $\text{C}=\text{C}$  bağları içeren bileşiklerle sınırlı değildir. Örneğin, bazı iki atomlu başka grupla yer değiştirmiş sikloalkanlar *-cis* ve *-trans* şekillerinde bulunabilir. Aşağıdaki molekülleri, aynı bileşiğin *-cis* ve *-trans* izomerleri olarak adlandırınız:



24.25 Aşağıdaki amino asitlerden hangisi kiraldır: (a)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , (b)  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , (c)  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ?

**24.26** Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:



24.27 Aşağıdaki organik bileşiklerin yapı formüllerini yazınız (a) 3-metilheksan (b) 1, 3, 5-triklorsikloheksan (c) 2, 3-dimetilpentan (d) 2-brom-4-fenilpentan (e) 3, 4, 5-trimetiloktan.

**24.28** Aşağıdaki bileşiklerin yapı formüllerini yazınız: (a) *trans*-2-penten. (b) 2-etil-1-büten. (c) 4-etil-*trans*-2-hepten. (d) 3-fenil-bütün.

## Aromatik Hidrokarbonlar

### Tarama Soruları

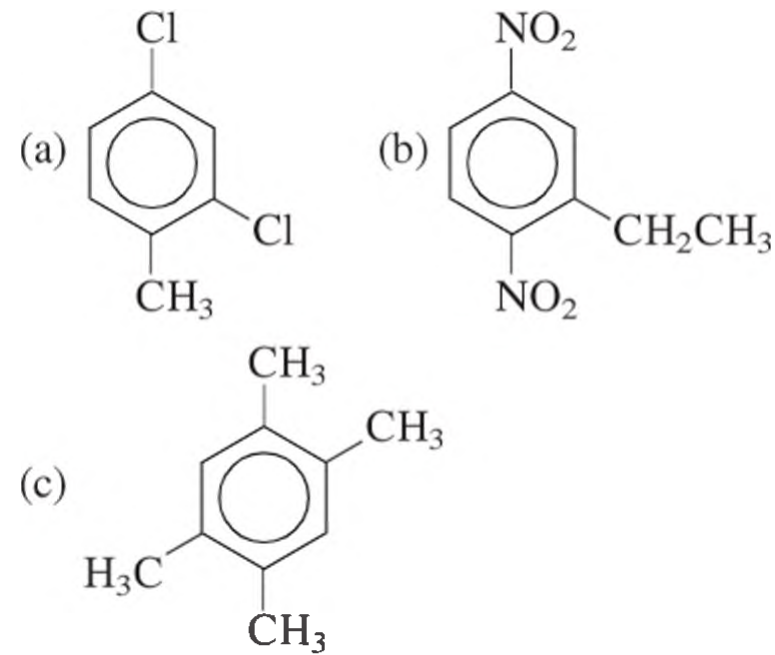
24.29 Benzenin etilene göre daha kararlı olmasını yorumlayınız. Benzen genellikle yer değiştirme tepkimeleri verirken, etilen neden katılma tepkimeleri vermektedir?

24.30 Benzen ve sikloheksanın her ikisi de altı-üyeli halka içermektedir. Benzen düzlemsel, sikloheksan düzlemsel değildir. Nedenini açıklayınız.

### Problemler

24.31 Aşağıda gösterilen bileşiklerin yapılarını yazınız: (a) 1-brom-3-metilbenzen, (b) 1-klor-2-propilbenzen, (c) 1, 2, 4, 5-tetrametilbenzen.

**24.32** Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:



## İşlevsel Grupların Kimyası

### Tarama Soruları

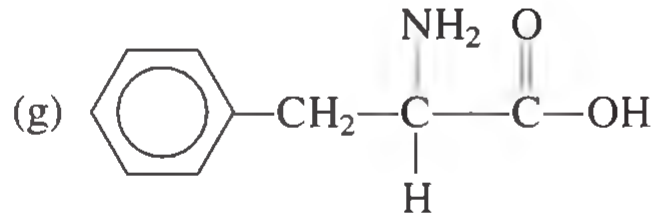
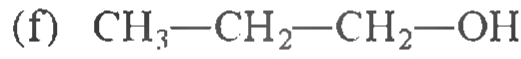
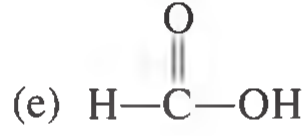
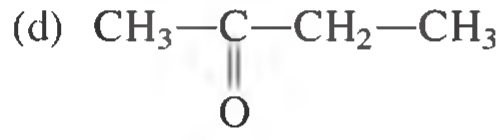
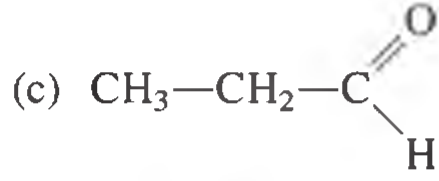
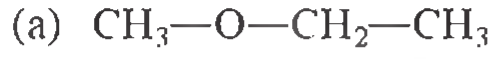
24.33 İşlevsel grup nedir? Organik bileşikleri işlevsel gruplarına göre sınıflandırmak neden mantıklı ve kullanışlıdır?

24.34 Verilen şu işlevsel gruplar için Lewis yapısını çizin: alkol, eter, aldehit, keton, karboksilli asit, ester, amin.

### Problemler

24.35 Formülleri verilen şu moleküllerin olası yapılarını çizin: (a)  $\text{CH}_4\text{O}$ , (b)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , (c)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , (d)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

**24.36** Aşağıdaki moleküllerin her birini alkol, aldehit, keton, karboksilli asit, amin ya da eter diye sınıflandırınız:



- 24.37 Aldehitler genellikle havada yükseltgenmeye ketonlardan daha yatkındır. Örnek olarak asetaldehit ve asetonu ele alarak aseton gibi ketonların aldehitlerden neden daha kararlı olduğunu gösteriniz.

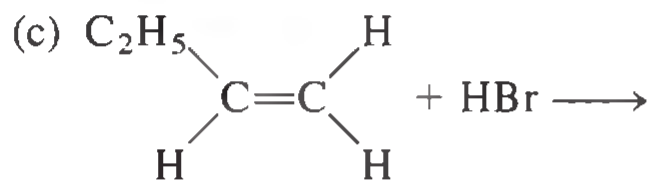
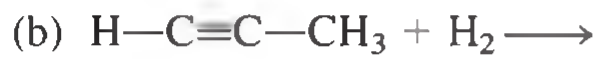
- 24.38 Aşağıdaki eşitliği tamamlayınız ve ürünleri belirleyiniz:



- 24.39 Bir bileşik  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  kaba formülüne sahiptir. Bu bileşik kontrollü bir yükseltgeme ile keton gibi davranan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  kaba formülüne sahip bileşiğe dönüşmektedir. Başlangıç ve son bileşiğin olası yapılarını çizin.

- 24.40  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  molekül formülüne sahip bir bileşik sodyum metali ile tepkime vermemektedir. Işık varlığında bileşik  $\text{Cl}_2$  ile tepkimeye girerek  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$  formülüne sahip tüç bileşik vermektedir. Bu bilgilere dayanarak başlangıç bileşiğinin yapısını çizin.

- 24.41 Aşağıdaki her bir tepkimenin ürün ya da ürünlerini belirtiniz:



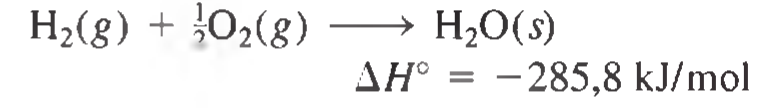
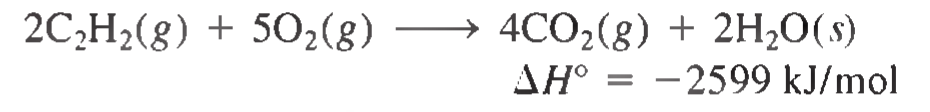
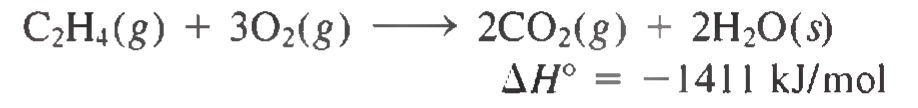
- 24.42 Aşağıdaki her bir moleküldeki işlevsel grupları belirleyiniz:



### Ek Problemler

- 24.43  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  formülüne sahip molekülün tüm olası yapı izomerlerini çizin. Molekül bir benzen halkası içermektedir.

- 24.44 Aşağıdaki verilere göre



Asetilenin hidrojenlenme ısısını hesaplayınız:



- 24.45 Verilen şu bileşik çiftlerinden hangisinin daha etkin olduğunu belirtiniz ve nedenini açıklayınız: (a) propan ve siklopropan (b) etilen ve metan (c) asetaldehit ve aseton.

- 24.46 Verilen şu bileşiklerden hangilerinin su molekülü ile hidrojen bağı oluşturabildiğini belirtiniz: (a) karboksilli asitler (b) alkenler (c) eterler (d) aldehitler (e) alkanlar (f) aminler.

- 24.47 Bir organik bileşiğin kütlece %37,5 karbon, %3,2 hidrojen, %59,5 flor içerdiği bulunuyor. Bu bileşiğin 1.00 gramı için  $90^\circ\text{C}$ 'de elde edilen basınç ve hacim verileri aşağıda verilmiştir:

$P$ (atm)	$V$ (L)
2,00	0,332
1,50	0,409
1,00	0,564
0,50	1,028

Molekülün dipol momentinin olmadığı biliniyor. (a) Bu bileşiğin kaba formülü nedir? (b) Bu bileşik bir ideal gaz gibi davranır mı? (c) Molekül formülü nedir? (d) Bu molekülün Lewis yapısını çizin ve geometrisini açıklayınız (e) Bileşiğin sistematik adı nedir?

- 24.48 Aşağıdaki bileşiklerin her biri için en az bir ticari kullanımı söyleyiniz: (a) 2-propanol (izopropanol), (b) asetik asit, (c) naftalin, (d) methanol, (e) etanol, (f) etilen glikol, (g) metan, (h) etilen.

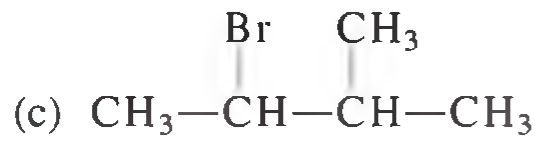
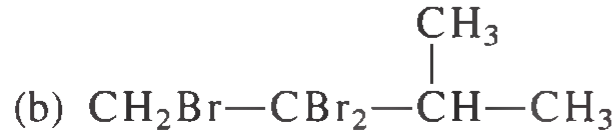
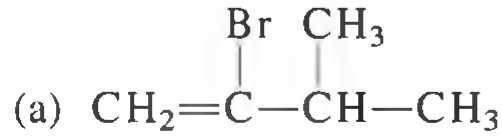
- 24.49 Benzinde bulunan, yoğunluğu  $0,70 \text{ g/mL}$  olan oktanın ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )  $1,0 \text{ L}$ 'sinin  $20^\circ\text{C}$  ve  $1,00 \text{ atm}$ 'de tamamen yanması için kaç litre havaya (hava hacimce %78  $\text{N}_2$ , %22  $\text{O}_2$  içerir) gerek vardır?

- 24.50 Aşağıdaki moleküllerin her birinde kaç karbon-karbon sigma bağı vardır? (a) 2-bütün, (b) antrasen (bak. Şekil 24.7), (c) 2,3-dimetilpentan.

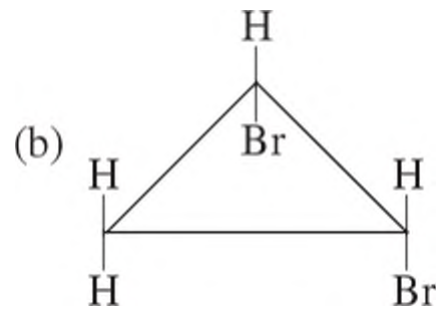
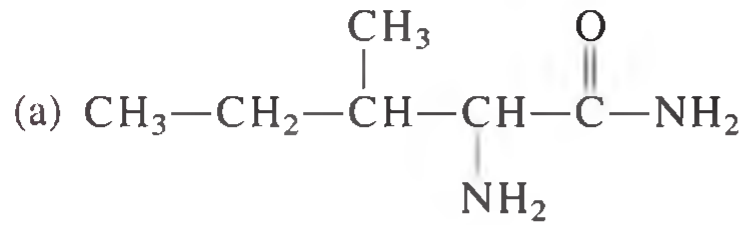
- 24.51 Aşağıdaki moleküllerin her birinde kaç karbon-karbon sigma bağı vardır? (a) benzene, (b) siklobütan, (c) 3-etil-2-metilpentan.



- 24.52** Yalnızca C, H ve O içeren 20,63 mg Y bileşiğinin aşırı oksijenle yanması sonucu 57,94 mg CO<sub>2</sub> ve 11,85 mg H<sub>2</sub>O oluşmuştur. (a) Başlangıçtaki Y örneğinde kaç mg C, H ve O bulunduğunu hesaplayınız (b) Y'nin kaba formülünü bulunuz (c) Kaba formülü molekül formülü ile aynı ise Y için uygun bir yapı öneriniz.
- 24.53 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> formülüne sahip bileşiklerin tüm yapı izomerlerini çiziniz. Hangi izomerlerin kiral olduğunu ve sistematik adlarını belirtiniz.
- 24.54** Yalnızca C, H ve O içeren 3,795 mg B sıvısının aşırı oksijenle yanması sonucu 9,708 mg CO<sub>2</sub> ve 3,969 mg H<sub>2</sub>O oluşmuştur. Mol kütlesi tayininde, 1 atm ve 200,0°C'de 0,205 g B buharlaşmış ve 89,8 mL hacim işgal etmiştir. B'nin kaba formülünü, mol kütlesini ve molekül formülünü bularak üç akla yakın yapı çiziniz.
- 24.55 3-metil-1-bütinden başlayarak, aşağıdaki bileşiklerin nasıl elde edileceğini gösteriniz:



- 24.56** Aşağıdaki bileşiklerde asimetric karbon atomlarını işaretleyiniz:



- 24.57 Benzenin belirgin üç tek bağ ve üç çift bağ içerdiğini varsayınız. Diklorobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) için kaç farklı yapı izomeri olacaktı? Önerdiğiniz tüm yapıları çiziniz.
- 24.58** Asetonun yapı izomeri olan aldehitin yapı formülünü yazınız.
- 24.59 Aşağıdaki bileşiklerin yapılarını çiziniz: (a) siklopentan, (b) *cis*-2-büten, (c) 2-heksanol, (d) 1,4-dibrombenzen, (e) 2-büten.

- 24.60** Aşağıdaki bileşiklerin sınıflarını yazınız:

- (a) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH  
(b) CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
(c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO  
(d) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH  
(e) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

- 24.61 Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ve dimetil eter (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) yapı izomerleridir. Erime, kaynama noktalarını ve sudaki çözünürlüklerini karşılaştırınız.

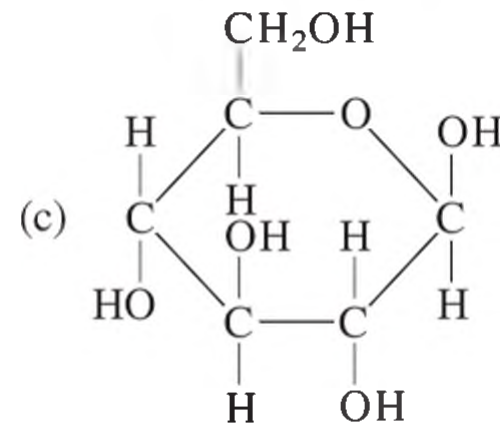
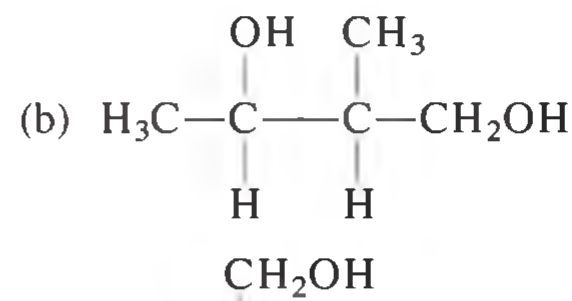
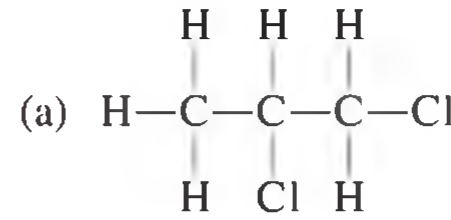
- 24.62** Aminler Brønsted bazlarıdır. Balığın hoş olmayan kokusu bazı aminlerin bulunması nedeniyle. Aşçıların balığın kokusunu bastırmak için (lezzeti artırmaya ilave olarak) neden sıklıkla limon suyu eklediklerini açıklayınız.

- 24.63 Her biri renksiz bir sıvı içeren iki şişe veriliyor. Bir tanesinin sikloheksan diğeri de benzen olduğu söyleniyor. Bu iki sıvıyı ayırt etmeye yarayacak bir kimyasal deney öneriniz.

- 24.64** Verilen şu organik bileşiklerin adlarını ve formüllerini yazınız: bataklık gazı, hububat alkolü, odun alkolü, tuvalet ispiertosu, antifiriz, naftalin, sirkenin ana bileşeni.

- 24.65 CH<sub>3</sub>-C≡C-CH<sub>3</sub> bileşiği, platinin katalizörlüğünde bir alkene hidrojenlenir. Ürünün saf *trans* izomer mi, saf *cis* izomer mi ya da *cis* ve *trans* izomerlerin bir karışımı mı olduğunu tahmin ediniz. Tahmininize dayanarak heterojen katalizlemenin mekanizmasını yorumlayınız.

- 24.66** Aşağıdaki bileşiklerin her birinde kaç asimetric karbon atomu vardır?



- 24.67 İzopropanol, propilenin (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>) sülfürik asitle tepkimesi ve sonra suyla muamelesiyle elde edilir. (a) Ürüne giden basamaklar sırasını gösteriniz. Sülfürik asitin rolü nedir? (b) İzopropanolün izo-

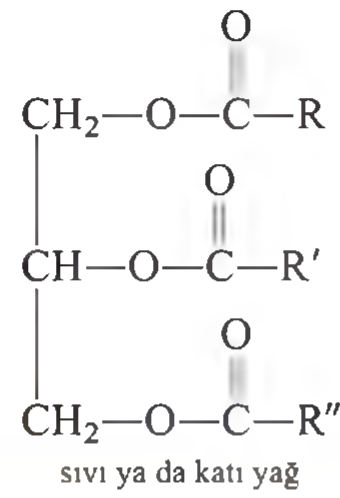
meri olan bir alkolün yapısını çiziniz. (c) İzopropanol kiral bir molekül müdür? (d) İzopropanol hangi özelliğinden dolayı ispiro olarak kullanılır?

- 24.68** Metan ve brom buharları ışığa tutulduğunda yavaşça

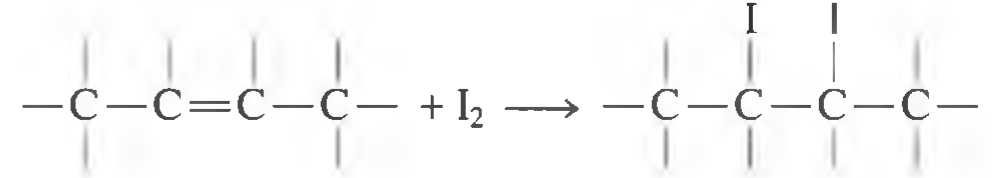


tepkimesi gerçekleşir. Bu tepkime için bir mekanizma öneriniz. (*İpucu:* Brom buharı koyu kırmızı, metan renksizdir.)

- 24.69 Asit katalizleme koşullarında, alkenler suyla alkol-leri oluşturmak üzere tepkimeye girer. Hidrojen halojenürlerde olduğu gibi alkol-leri oluşturan katılma tepkimesi de Markovnikov kuralına göre yürür. Mol kütlesi yaklaşık 42 g olan bir alken, su ve sülfürik asitle, asidik potasyum bikromat çözeltisi ile bir keton oluşturmak üzere tepkimeye giren bir bileşik oluşturur. Bu basamaklarda oluşan tüm bileşik-leri tanımlayınız.
- 24.70** 2-Bütanon, lityum alüminyum hidrür ( $\text{LiAlH}_4$ ) gibi bir bileşikle 2-bütanola indirgenir. (a) Ürünün formülünü yazınız. Ürün kiral mıdır? (b) Gerçekte ürün optikçe aktif değildir. Nedenini açıklayınız.
- 24.71 Hidrojenleme ile 2-metilbütan oluşturan üç alkenin yapısını yazınız.
- 24.72** Bir alkol asidik potasyum bikromatla karboksilli bir aside dönüştürülüyor. 4.46 g'lık bir asit örneği 50 mL 2.27 M NaOH'a ekleniyor ve aşırı NaOH, nötralleşme için 28.7 mL 1.86 M HCl gerektiriyor. Alkolün molekül formülü nedir?
- 24.73  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$  formülüne sahip alkollerin yapı formüllerini yazınız ve kiral olanları işaretleyiniz. Yalnızca karbon atomlarını ve  $-\text{OH}$  gruplarını gösteriniz.
- 24.74** Sıvı ve katı yağlar üç ester grubu içeren ve trigliseritler olarak adlandırılan aynı bileşik sınıfındandır (R, R' ve R'' uzun hidrokarbon zincirleridir).



(a) Gliserin ve karboksilli asitlerden başlayarak, bir trigliserit molekülünün oluşumuna yol açan bir tepkime öneriniz (gliserinin yapısı için bak. s. 476). (b) Eskiden sabun üretimi hayvansal yağların, kül suyu (bir sodyum hidroksit çözeltisi) ile hidroliziyle yapı-lırdı. Bu tepkime için bir eşitlik yazınız. (c) Katı ve sıvı yağlar arasındaki fark, birinin oda sıcaklığında katı, diğerinin sıvı olmasıdır. Katı yağlar genelde hayvanlardan elde edilirken, sıvı yağlar bitkilerde bulunur. Bu bileşiklerin erime noktaları var olan  $\text{C}=\text{C}$  çift bağlarının sayısı (ya da doymamışlık derecesi) ile belirtilir.  $\text{C}=\text{C}$  çift bağı sayısı büyüdükçe erime noktası daha düşük ve bileşiğin sıvı olma olasılığı daha yüksektir. Nedenini açıklayınız. (d) Sıvı yağı katı yağa dönüştürmenin bir yolu,  $\text{C}=\text{C}$  bağlarından bazılarının ya da hepsinin  $\text{C}-\text{C}$  bağlarına dönüştürüldüğü hidrojenlemedir. Bu süreç, daha etkin olan  $\text{C}=\text{C}$  bağlarının uzaklaştırılmasıyla yağın raf ömrünü uzatır ve paketlemeyi kolaylaştırır. Böyle bir süreci nasıl gerçekleştirirsiniz (yani, hangi madde ve katalizörleri kullanırsınız)? (e) Bir yağın doymamışlık derecesi, yağın  $\text{C}=\text{C}$  ikili bağı ile aşağıda verilen iyotla tepkimesiyle belirlenebilir:



Yöntem, belli miktarda iyotun yağa eklenmesi ve tepkimenin tamamlanmasını beklenmesi şeklinde uygulanır. Daha sonra aşırı (tepkimeye girmemiş) iyot miktarı (kalan iyot), standart sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) çözeltisi ile titre edilerek belirlenir:

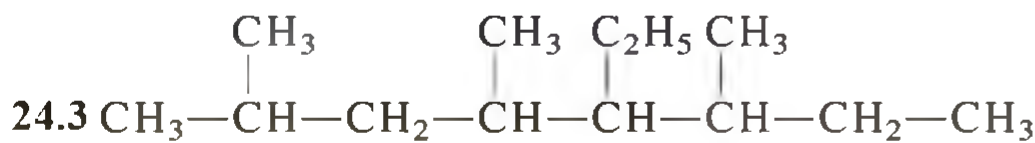


100 gram yağla tepkimeye giren iyodun gram miktarı *iyot sayısı* olarak tanımlanır. Bir örnekte 43.8 g  $\text{I}_2$ , 35.3 g mısır yağı ile muamele ediliyor. Aşırı iyodu geri titre etmek için 0.142 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ten 20.6 mL harcanyor. Mısır yağının iyot sayısını hesaplayınız.

## Aıştırma Cevapları

24.1 5.

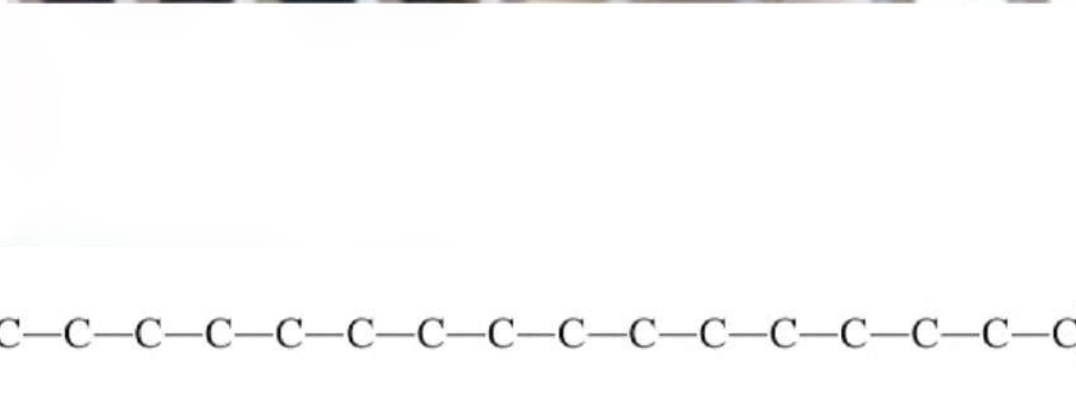
24.2 4,6-dietil-2-metiloktan.



24.4 Hayır.

24.5  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ .





**1** 993'de, genç bir kız evinden kaçırılmış ve bir araçla götürülmüştü. Daha sonra kız, kendini kaçıranlardan kaçmayı başarmış ve yerel sakinlerden biri tarafından kurtarılarak herhangi bir zarar görmeden evine dönmüştü. Bir kaç gün sonra polis, bir zanlıyı tutukladı ve aracı buldu. Savcılar zanlının dosyasını hazırlarken bazı önemli bulguların eksik olduğunu gördüler. Kızın ayrıntılı ifadeleri onun araçta olduğunu göstermekle birlikte, kendisine ait hiç bir parmak izi bulunamadı. İyi ki, polis araçta bulunan kumaş iplikleri ile kızın geceliğinin ipliklerini karşılaştırılarak, kızla araç ve sahibi arasında bir bağ kurabildi.

Polis neden araçta kızın parmak izini bulamadı? Parmak izlerinin bıraktığı kalıntı yaklaşık %99 sudan oluşur. Diğer %1'ini ise sıvı ve katı yağ asitleri, esterler, amino asitler ve tuzlar oluşturur. Yetişkinlerin parmak izleri ağır yağlar ve ester grupları ile birbirine bağlanmış uzun karbon zincirleri içerirken, çocuklarındaki çoğunlukla esterleşmemiş, hafif ve daha uçucu, daha kısa yağ zincirleri içerir. Aşağıda bunlar verilirken basitleştirmek için hidrojen atomları gösterilmemiştir.



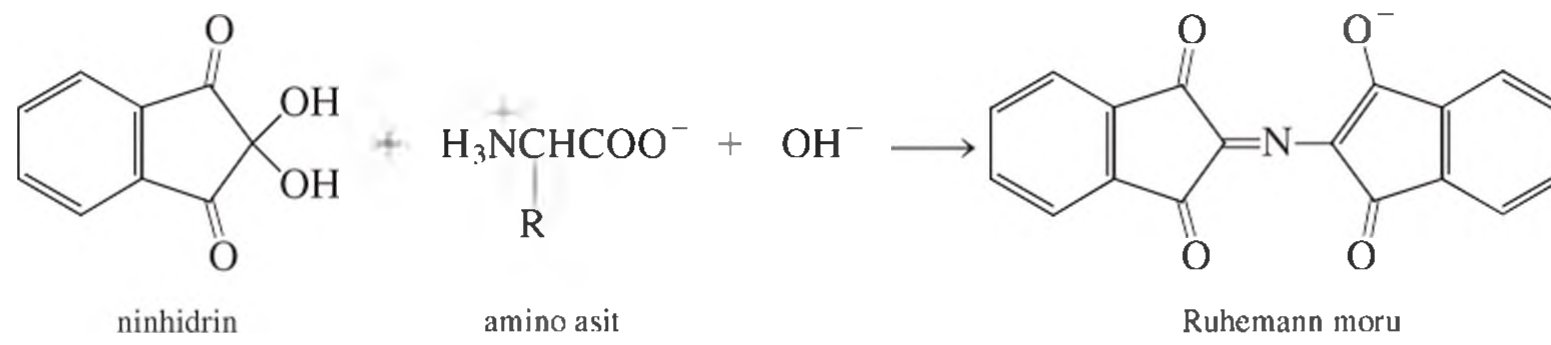
<sup>1</sup>Deborah Noble'in "The Disappearing Fingerprints" (*CHEM MATTERS*, Şubat, 1997, sayfa 9. Copyright 1997 American Chemical Society) adlı makalesinden izinle uyarlanmıştır.



## Kimyasal İpuçları

Bir parmak bir yüzeye temas ettiğinde gizli parmak izi adı verilen görünmez bir iz bırakır. Adli müfettişler, gizli parmak izini karşılaştırmaya amacıyla fotoğraflayıp, taranabilir ve saklanabilir, görünür bir ize dönüştürmelidir. Gizli parmak izini görünür hale getirmede kullanılan bazı bilinen yöntemler aşağıda verilmektedir.

1. Toz serpmeye yöntemi: İnce bir tozun (genellikle hidrokarbonların ısı parçalanmasıyla elde edilen amorf karbondan oluşan karbon siyahı) gözenekli olmayan bir yüzeye serpildiği geleneksel bir yöntemdir. Toz, parmak izini görünür yaparak tere yapışır. Bu yöntem üzerindeki yeni bir gelişme, floresan tozların kullanılmasıdır. Bu iyileştirmenin üstün yönleri nelerdir?
2. İyot yöntemi: Isıtıldığında iyot doğrudan buharlaşır ve buharları sıvı ve katı yağların karbon-karbon çift bağları ile parmak izini sarı-kahverengi bir renge dönüştürmek üzere tepkimeye girer. Bu yöntem özellikle kağıt ve mukavva gibi gözenekli nesneler üzerindeki parmak izleri için uygundur. İyotun sıvı ve katı yağlarla tepkimesini gösteren bir eşitlik yazınız.
3. Ninhidrin yöntemi: Kağıt ve ahşap gibi gözenekli yüzeyler üzerindeki gizli parmak izlerini görünür yapmak için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntem, bir bazın varlığında, ninhidrin ve amino asitler arasında, ısıtıldığında mora dönüşen bir bileşik oluşturan karmaşık bir tepkimeye dayanır (bak. Çizelge 25.2). Denkleştirilmemiş eşitlik şöyledir:

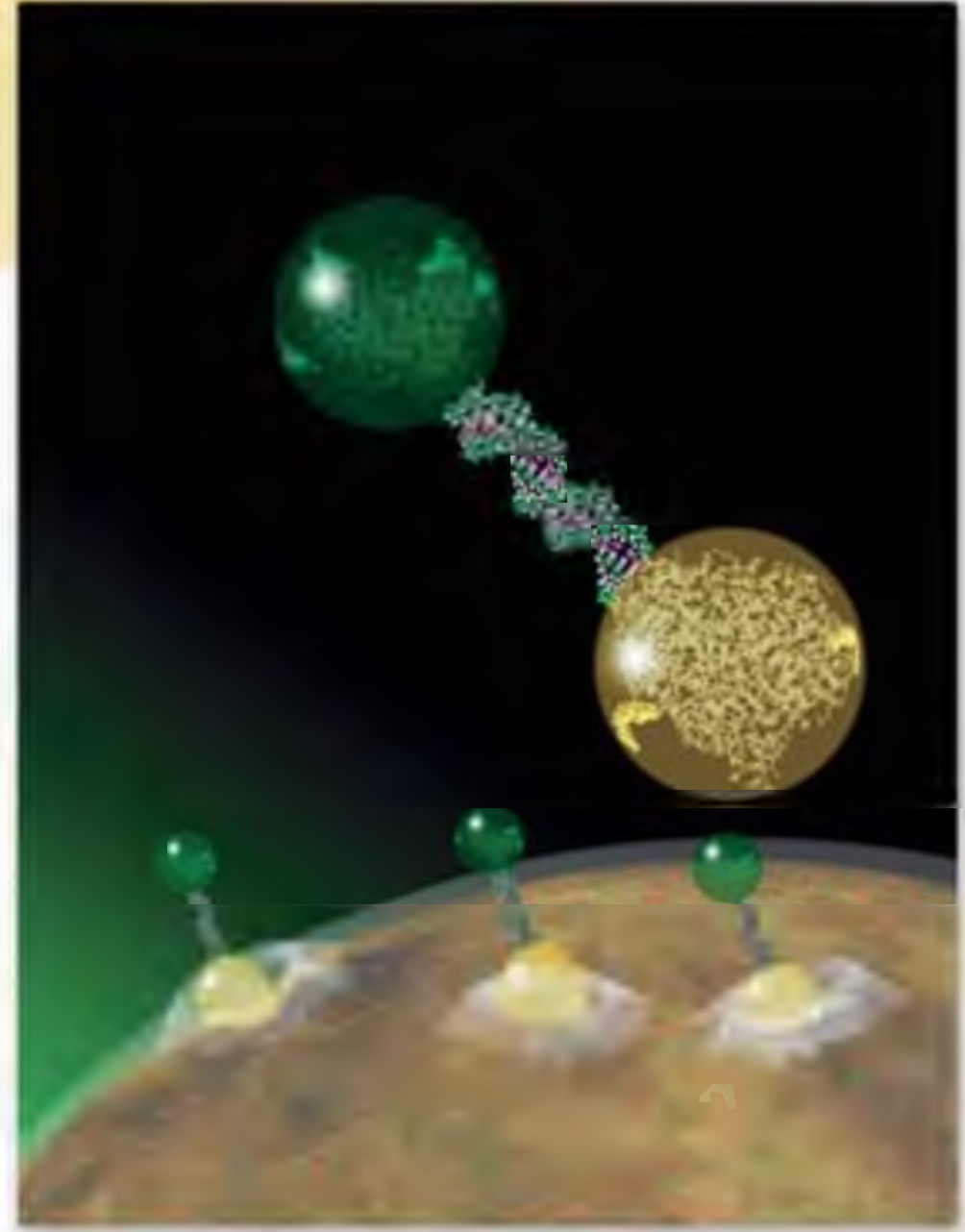


Burada R bir sübstitüenttir. Terdeki amino asitler kağıt ya da ahşabın selüloz içeriği ile etkileşmediği için bu yöntem birkaç yıllık da olsa eski bir parmak izinin görünür hale getirilmesini sağlayabilir. Elektronların hareketini kavisli oklarla göstererek, Ruhemann morunun rezonans yapılarını çiziniz.



# Bölüm 25

## Sentetik ve Doğal Organik Polimerler



Michigan Üniversitesi araştırmacıları, DNA molekülleriyle parçacıkları birbirine bağlayarak, nanoparçacık ilaç taşıyıcı sistemlerini üretmek için, hızlı ve verimli bir yöntem geliştirmişlerdir.

### Bölüm Başlıkları

- 25.1 Polimerlerin Özellikleri
- 25.2 Sentetik Organik Polimerler
- 25.3 Proteinler
- 25.4 Nükleik Asitler

### Toplu Bakış

- Bu bölüm organik polimerlerin genel özelliklerinin incelenmesi ile başlar. (25.1)
- Daha sonra, katılma tepkimeleri ve kondenzasyon tepkimeleri ile organik polimerlerin sentezi anlatılmaktadır. Bunu doğal ve sentetik kauçuk ile diğer sentetik polimerlerin incelenmesi takip etmektedir. (25.2)
- Proteinlerin, amino asit polimerleri olduğunu öğreneceğiz. Protein molekülünün yapısının birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapılarda olduğunu göreceğiz. Ayrıca bir protein molekülünün kararlılığını, yardımcı etkisini ve protein denatürasyonunu anlatacağız. (25.3)
- Bölüm, deoksiribonükleik asit (DNA) ile ribonükleik asit (RNA) genetik materyallerinin yapı ve kompozisyonunu içeren kısa bir anlatım ile son bulmaktadır. (25.4)

**P**olimerler yüzlerce veya binlerce atom içeren çok büyük moleküllerdir. İnsanlar tarih öncesi zamanlardan beri polimerleri kullanmaktadır. Kimyagerler geçen yüzyıldan itibaren bu polimerleri sentezlemektedir. Doğal polimerler yaşam süreçlerinin temelini oluştururlar. Teknolojik gelişimimiz, büyük ölçüde sentetik polimerlere bağlıdır.

Bu bölüm bazı önemli sentetik organik polimerlere ilave olarak, doğal olarak oluşan ve yaşayan sistemlerde hayati önem teşkil eden iki polimerin yani proteinlerin ve nükleik asitlerin oluşumunu ve özelliklerini incelemektedir.

## 25.1 Polimerlerin Özellikleri

*Polimer mol kütlesi binlerce ve milyonlarca gram arasında değişebilen ve bir çok tekrarlanan birimin bir araya gelmesiyle oluşan moleküller yapılı bileşiktir.* Bu makromoleküller fiziksel özellikleriyle, küçük moleküllerden oldukça farklıdır ve özel tekniklerle incelenebilirler.

Proteinler, nükleik asitler, selüloz (polisakkaritler) ve kauçuk (poliizopren) doğal polimerlerdir. Sentetik polimerin pek çoğu organik bileşiklerden oluşur. Bilinen örnekleri, naylon, poli(hekzametilen adipamit), Dacron, poli(etilen tereftalat) Lucite veya Plexiglas, poli(metil metakrilat) olarak sıralanabilir.

Polimer kimyasının gelişimi 1920'lerde jelatin, pamuk, kauçuk ve tahta gibi malzemelerin bazı özel davranışlarının araştırılmasıyla başlamıştır. Bilinen kaba formülüyle,  $C_5H_8$  kauçuk, organik bir çözücüde çözüldüğünde çözeltilerde yüksek viskozite, düşük osmotik basınç ve ihmal edilebilir donma noktası düşmesi gibi bir çok sıradışı davranış gözlenmiştir. Bu sonuçlar yüksek mol kütleli malzemelerin varlığını belirtmesine karşın, kimyacılar bu kadar yüksek mol kütleli moleküllerin olabileceği fikrini kabul etmemişlerdir. Bunun yerine,  $C_5H_8$  ya da  $C_{10}H_{16}$  gibi, bir çok küçük molekül birimlerinin, moleküller arası etkileşimlerle, kauçuk gibi malzemeleri oluştuğunu kabulendiler. Bu yanlış varsayım, Alman kimyacı Herman Staudinger'in büyük moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanan binlerce atomdan oluştuğunu kanıtlamasıyla sona ermiştir.

Bu makromoleküllerin yapıları anlaşıldıktan sonra, polimerler insanların günlük gereksinimleri içinde yararlandığı birçok malzemenin yerini aldı. Günümüzde, biyokimyacılar da dahil olmak üzere, kimyacıların % 90'ı polimerlerle çalışmaktadır.

## 25.2 Sentetik Organik Polimerler

Binlerce karbon ve hidrojen atomu içeren bu dev polimer moleküllerinin, eğer  $C=C$  bağları varsa, büyüklüklerinden dolayı akıl almaz sayıda geometrik ve yapısal izomerler oluşturmalarını bekleriz. Aslında bu moleküller, *monomer* denen *basit birimlerin tekrarlanması* ile oluşurlar. Bu tip bir bileşim, oluşabilecek izomer sayısını sınırlar. Sentetik polimerler, monomerlerin katılma ve kondenzasyon tepkimeleriyle oluşurlar.

### Katılma Tepkimeleri

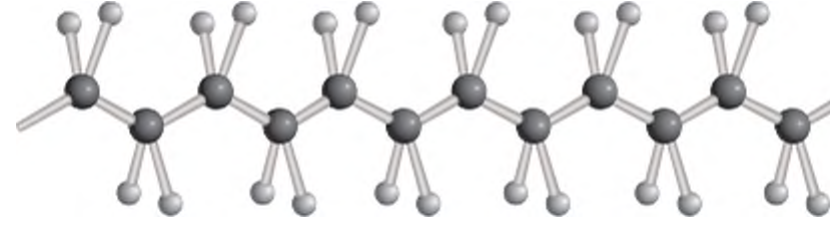
İkili ve üçlü bağları,  $C=C$  ve  $C\equiv C$ , içeren doymamış bileşikler katılma tepkimeleri verirler. Alken ve alkinlerin hidrojen ya da halojenlerle verdiği tepkimeler katılma tepkimelerine birer örnektir.

Katılma tepkimeleri sayfa 1037'de anlatılmıştır.

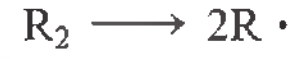
<sup>1</sup>Hermann Staudinger (1881-1963). Alman kimyager. Polimer kimyasının öncülerinden biridir. Staudinger 1953 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü almıştır.



**Şekil 25.1** Polietilen yapısı. Her karbon atomunun  $sp^3$ -melezleşmesi vardır.



Polietilen, ambalaj malzemelerinde kullanılan çok sağlam bir polimerdir. Polietilen, etilen monomerlerinin katılma tepkimesi ile birleşmesinden elde edilir. İlk olarak, bir *başlatıcı* molekül ( $R_2$ ), iki radikal üretmek için ısıtılır:



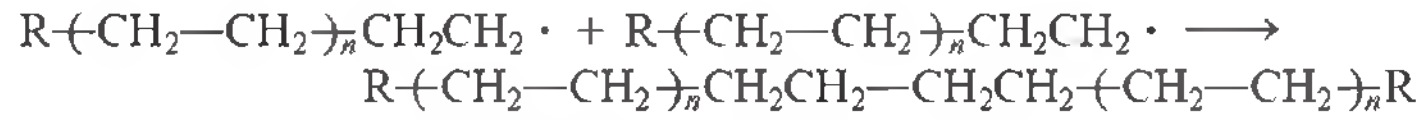
Yukarıdaki bu reaktif radikal bir etilen molekülüne saldırarak yeni bir radikal oluşturur:



Oluşan yeni radikal daha sonra başka bir etilen molekülü ile tepkimeye girer ve olay böylece devam eder gider:



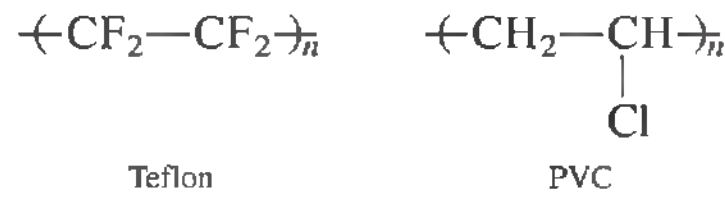
Uzun zincirli  $CH_2$  grupları çok hızlı olarak oluşur. Bu işlem polietilen olarak adlandırılan polimeri oluşturmak üzere, iki uzun radikal zincirinin birleşmesi ile sonlanır:



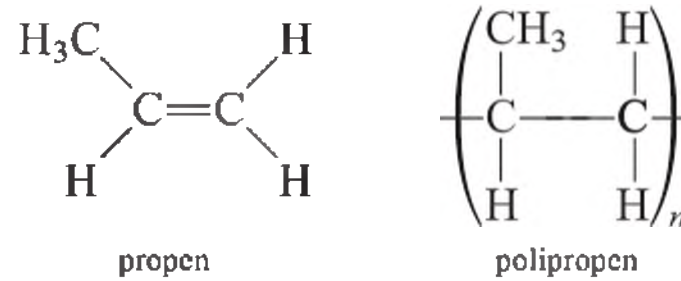
$-(CH_2-CH_2)_n$  polimer içinde tekrarlanan birimi temsil etmek için kullanılan geleneksel bir kısaltma gösterimidir. Burada  $n$  değerinin çok büyük olduğu, yüzler seviyesinde olduğu bilinmelidir.

Polimer bir malzemenin kristal özellikleri, bağımsız polietilen zincirlerinin bir arada sıkı bir şekilde istiflenmesiyle açıklanabilir (Şekil 25.1). Özellikle dondurulmuş gıda ambalajlarında ve diğer ürünlerin sarılmasında, polietilen filmi kullanılır. Özel bir işleme tabii tutulmuş Tayvek adı verilen bir polietilen, ev yalıtımında kullanılır.

Tayvekden yapılmış posta zarfları. Polietilen homopolimerlere bir örnektir. **Homopolimer** tek bir çeşit monomerden meydana gelen polimerdir. Teflon yani poli(tetrafloroetilen) (Şekil 25.2) ve PVC yani poli(vinil klorür), radikalik mekanizmayla sentezlenen diğer homopolimerlerdir:



Eğer başlangıç monomerleri asimetrik ise polimerlerin kimyası biraz daha karmaşıktır:



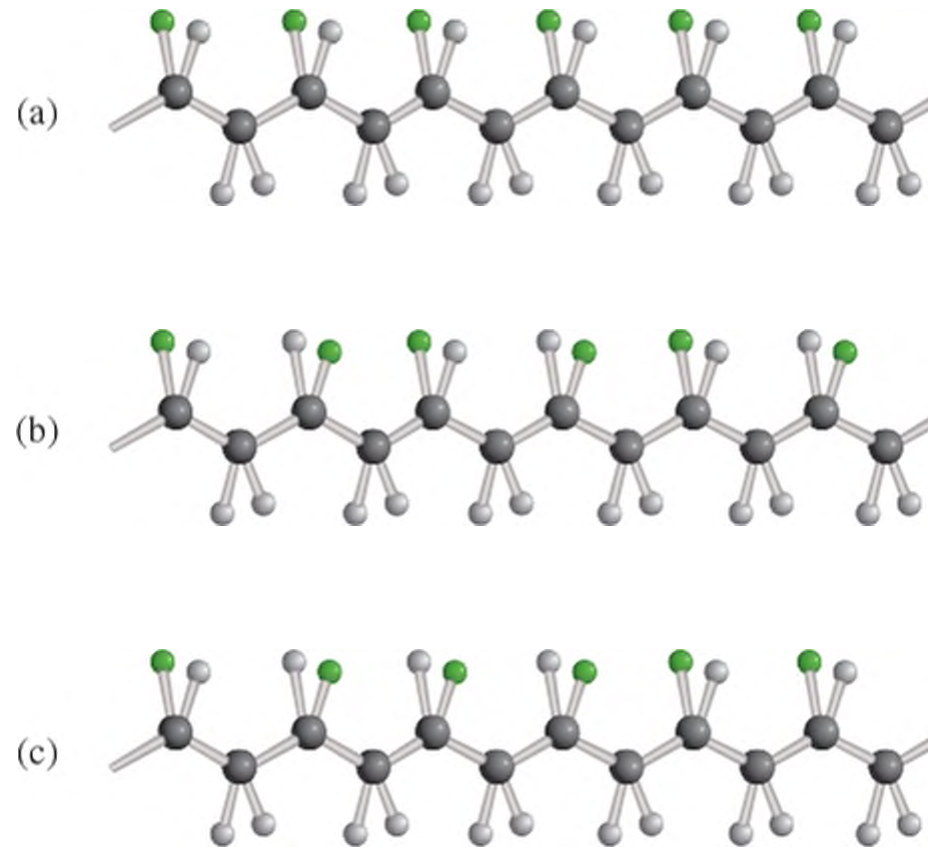
Propenlerin katılma tepkimesi farklı geometrik izomerler oluşturabilir (Şekil 25.3). Katılma tepkimeleri geliştiği güzel meydana gelmişse, *ataktik* polipropenler elde edilir. Ataktik polimer zincirlerinin bir araya gelerek istiflenmesi zordur. Bu tür polimerler



Tayvekden yapılmış posta zarfları.



**Şekil 25.2** Silverston ile kaplanmış politetrafloroetilen içeren pişirme tavası.

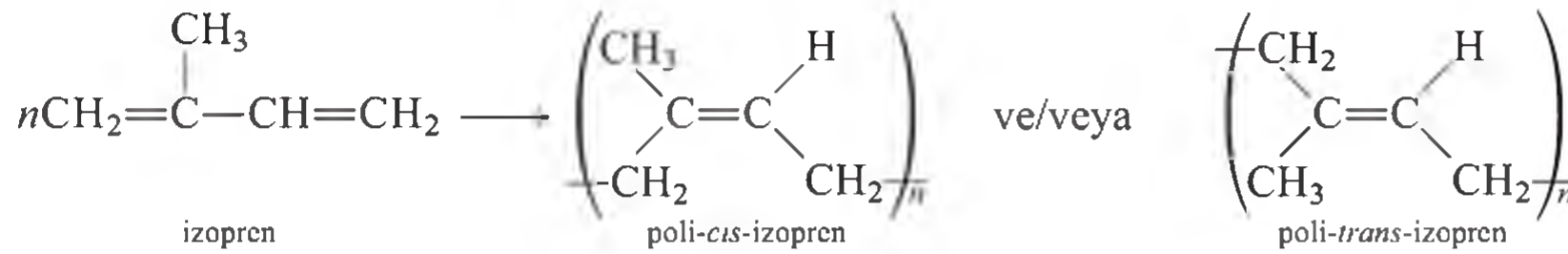


**Şekil 25.3** Polimerlerin stereoizomerleri: R grubu (yeşil küre)  $\text{CH}_3$  olduğu zaman, bu polimere polipropen denir. (a) R gruplarının hepsi zincirin bir tarafında ise, bu polimere izotaktik polimer denir. (b) R grupları zincirin bir tarafından öbür tarafına değişimli olarak yerleşmişse, sindiyotaktik polimer adı verilir. (c) R grupları her iki tarafta da düzensiz olarak yerleşmişse, ataktik polimer adı verilir.

kauçuksu, amorf ve oldukça zayıftır. Diğer iki olasılıktan biri, asimetrik karbonların üzerinde aynı tarafta toplanmış R gruplarının bulunduğu *izotaktik* yapıdır. Diğer, asimetrik karbonların sağ ve sol tarafında değişimli olarak yerleşmiş R gruplarının oluşturduğu *sindiyotaktik* yapıdır. Bu olasılıkların içinde izotaktik izomer, en yüksek erime noktasına, en düzenli kristal yapısına ve yüksek mekanik özelliklere sahiptir.

Polimer endüstrisinde karşılaşılan en büyük sorun, biri diğeri ile karışmadan ya da kirlenmeden, saf izotaktik veya sindiyotaktik polimerlerin nasıl sentezleneceğidir. Bu sorun, trietilalüminyum  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  ve titanyum triklorür ( $\text{TiCl}_3$ ) gibi katalizörlerin bu spesifik izomerlerin oluşumunu seçimli olarak mümkün kıldığı Giulio Natta<sup>1</sup> ve Karl Ziegler,<sup>1</sup> tarafından gösterilmesi ile çözülmüştür. Kimyagerler, Natta-Ziegler katalizörü kullanılarak herhangi bir amaca uygun polimerleri tasarlayabilmektedirler.

Kauçuk büyük olasılıkla en iyi bilinen organik polimerdir ve doğada gerçek hidrokarbon yapısına sahip tek polimerdir. İzopren monomerinin radikalik katılma tepkimesi ile oluşur. Polimerleşme koşullarına bağlı olarak, tepkime sonunda poli-*cis*-izopren veya poli-*trans*-izopren ya da her ikisinin karışımı elde edilir:



Dikkat edilirse *cis* izomerde  $\text{CH}_2$  grupları  $\text{C}=\text{C}$  bağının aynı tarafında bulunurlar fakat *trans* izomerinde aynı gruplar birbirleriyle karşılıklı olarak bulunurlar. Doğal kauçuk, kauçuk ağacından (*Hevea brasiliensis*) özütlenen poli-*cis*-isopren dir. (Şekil 25.4)

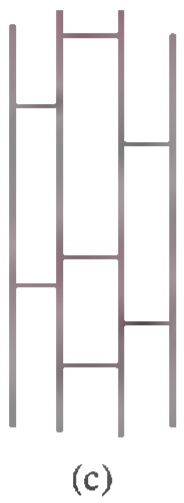
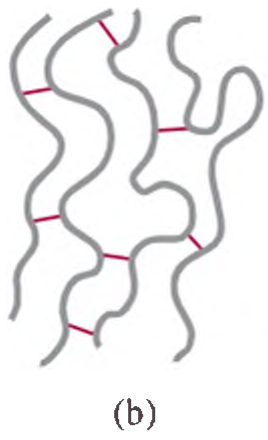
<sup>1</sup>Giulio Natta (1903–1979). İtalyan kimyager. Natta polimer sentezi için stereospesifik katalizörleri keşfetmesi ile 1963 yılında Kimya alanında Nobel ödülü almıştır.

<sup>1</sup>Karl Ziegler (1898–1976). Alman kimyager. Ziegler polimer sentezi konusundaki çalışması ile 1963 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü' nü Natta ile paylaşmıştır.





**Şekil 25.4** Lateks (kauçuk taneciklerinin sudaki süspansiyonu) kauçuk ağacından toplanmaktadır.

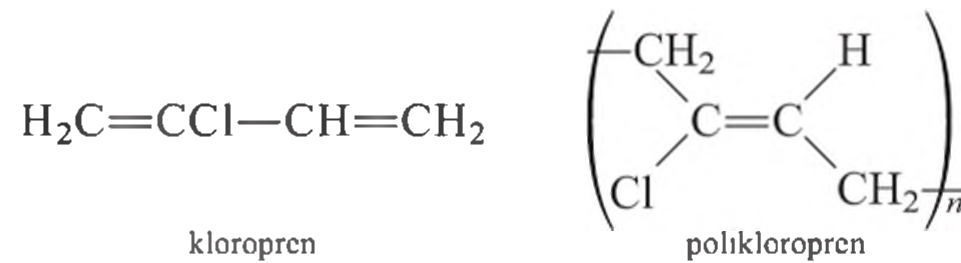


**Şekil 25.5** Kauçuk molekülleri genellikle kıvrık ve birbirine dolanmış haldedir. (a) ve (b) sırasıyla uzun zincirlerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası hallerini göstermektedir, (c) ise uzatıldıklarında moleküllerin sahip oldukları düzeni göstermektedir. Vulkanizasyon yapılmıyorsa, moleküller birbiri üzerinden kayacak ve kauçuğun elastik özelliği gidecekti.

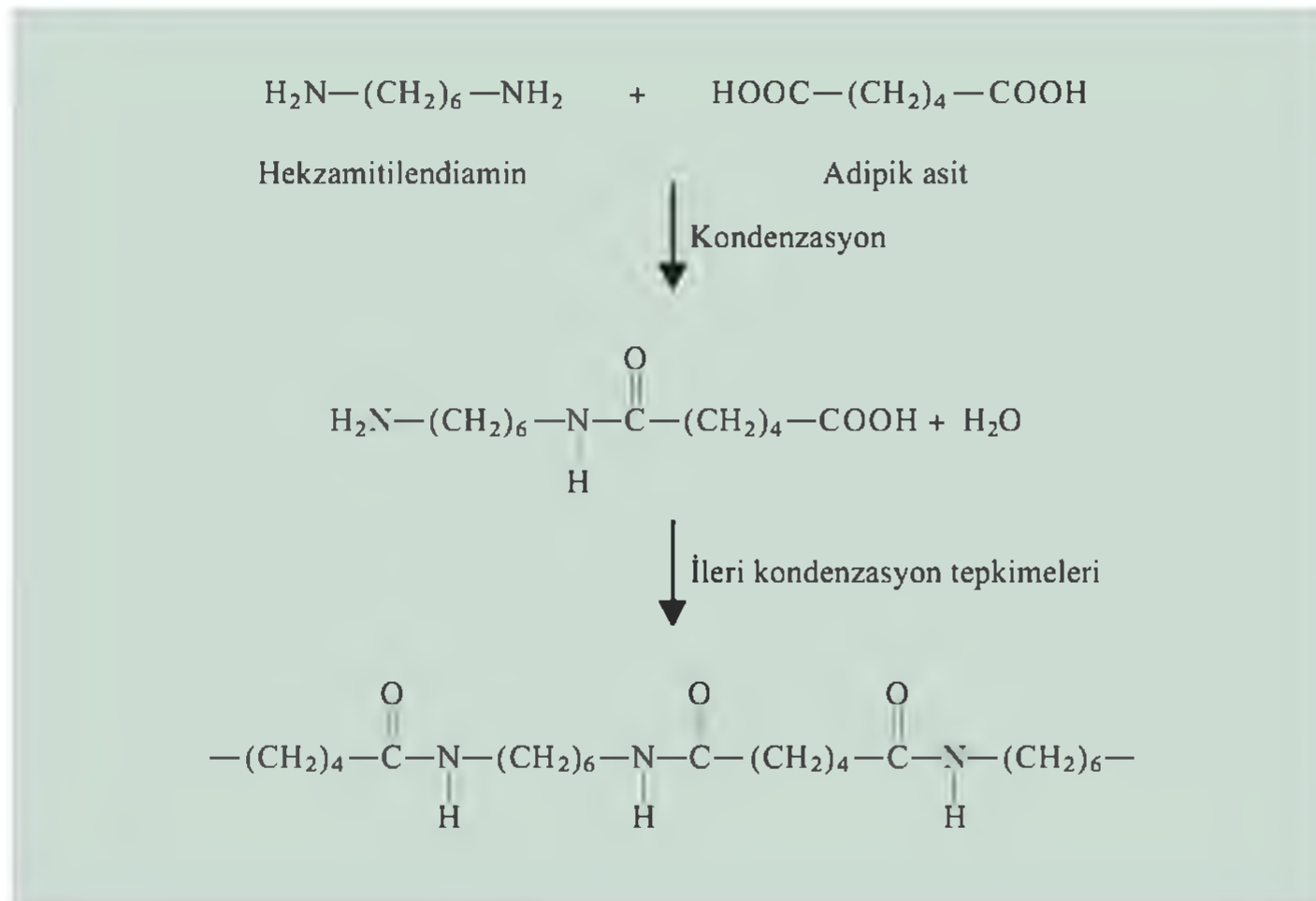
Kauçuğun en önemli ve sıradışı özelliği elastik oluşudur. Bir kauçuk, örneğin boyunun 10 katına kadar uzatılabilir ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında, ilk boyutuna geri döner. Buna karşılık bakır bir tel kendi boyunun ancak küçük bir yüzdesi oranında uzatılabilir ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boyutuna geri döner. Gerilmemiş kauçuk düzenli bir X-ışını kırınım modeline sahip değildir ve buna göre amorfür. Gerilmiş kauçuk ise makul derecede kristallığa ve düzenli bir yapıya sahiptir.

Kauçuğun elastik özelliği, uzun zincirlerin eğilip bükülebilmesinden kaynaklanır. Kauçuk toplu haldeyken dağınık bir polimerik zincir halindedir ve yeteri kadar güçlü bir dış kuvvetin etkisi ile birbirleri üzerinden kayar ve elastik özelliğinin çoğunu kaybeder. 1839 yılında Charles Goodyear, doğal kauçuk zincirlerinin çinko oksit katalizörü varlığında kükürt ile çapraz bağlanmasıyla, zincirlerin birbiri üzerindeki kayışının engellenebildiğini keşfetti (Şekil 25.5). Charles Goodyear'ın *vulkanizasyon* olarak bilinen bu buluşu, otomobil lastiklerinden takma diş yapımına kadar kauçuğun çok geniş bir yelpazede pratik ve ticari olarak kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır.

Doğal kauçuk eksikliği, II. Dünya savaşı sırasında Amerika'da yapay kauçuk üretimi için yoğun bir süreci başlatmıştır. Elastomer olarak adlandırılan çoğu sentetik kauçuk, etilen, propen ve butadien gibi petrol ürünlerinden elde edilirler. Örneğin, kloropren moleküllü polimerleşerek polikloropreni (*neopren*) oluşturur ve özellikleri kıyaslandığında bilinen doğal kauçuklardan bile daha iyi olduğu söylenilebilir:



<sup>1</sup>Charles Goodyear (1800–1860). Amerikalı kimyager. Goodyear, doğal kauçuğun potansiyelini fark edebilen ilk kişidir. Goodyear'ın vulkanizasyon işlemi, kauçuğun sayısız şekillerde kullanılabilmesine ve otomobil endüstrisinin gelişmesine yol açmıştır.



**Şekil 25.6** Hekzametilendiamin ile adipik asiti arasındaki kondenzasyon tepkimesiyle nylon oluşumu.



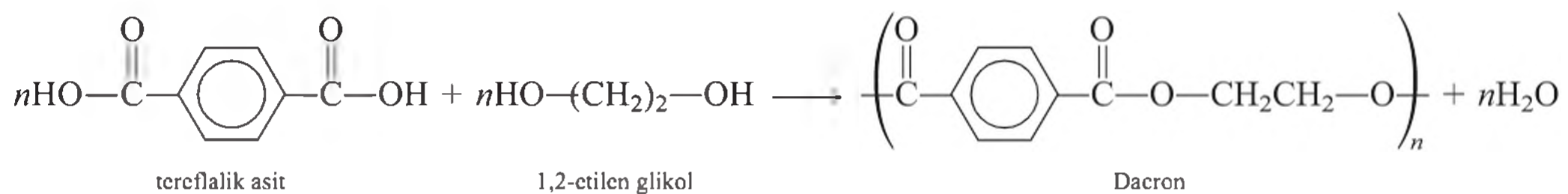
**Şekil 25.7** Naylon lif çekme. -OH gruplarının yerine Cl geçmiş bir adipik asit türevi olan "adipoil klorürün sikloheksandaki çözeltisi", "hekzametilendiaminin sudaki çözeltisine" eklendiğinde, birbirine karışmayan iki çözelti arasındaki faz sınırında lif şeklinde kolayca çekilebilen naylon oluşur.

Bir diğer önemli sentetik kauçuk, stirenin butadiene 3:1 oranında katılması ile elde edilen stiren-butadien (SBR) kauçuğudur. Stiren ve butadien farklı monomerler olduğu için SBR bir kopolimerdir. ***Kopolimer**, iki ve daha fazla farklı monomer içeren polimerdir.* Çizelge 25.1, en yaygın ve bilindik olan bazı homopolimerleri ve katılma tepkimesi ile elde edilen bir kopolimeri göstermektedir.

## Kondenzasyon Tepkimeleri

En iyi poli bilinen polimer kondenzasyon tepkimesi Şekil 25.6'da gösterilen hekzametilendiamin ile adipik asit arasındaki tepkimedir. Oluşan ürün, hekzametilendiamin ve adipik asitin her biri altı karbon atomuna sahip olduğu için, Naylon 66 olarak adlandırılmıştır. Naylon 66 ilk olarak 1931'de Wallace Carothers<sup>1</sup> tarafından Du Pont'da yapılmıştır. Naylon pek çok alanda kullanılan bir maddedir. Bu nedenle, naylon ve türevlerinin yıllık üretimi milyarlarca kg'dır. Şekil 25.7'de Naylon 66'nın laboratuvarında nasıl elde edildiği gösterilmektedir.

Kondenzasyon tepkimeleri Dacron (poliester) üretiminde de kullanılır.



Poliesterler, elyaf, film ve plastik şişe yapımında kullanılırlar.

<sup>1</sup>Wallace H. Carothers (1896–1937). Amerikalı kimyager. Muazzam bir ticari başarının yanı sıra, Carothers' in Nylon üzerine olan bu çalışması Staudinger'in makromoleküler yapıyı ve özelliklerini açıklaması kadar önemli bir başarı olarak kabul edilir. Carothers kız kardeşinin ölüm ile depresyona girerek, hayatının bir başarısızlık olduğuna inanmış ve 41 yaşındayken intihar etmiştir.



**Çizelge 25.1** Bazı Monomerler ve Yaygın Sentetik Polimerleri

Monomer		Polimer	
Formül	Ad	Ad ve Formül	Kullanım Alanı
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Etilen	Polietilen $\text{-(CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_n$	Plastik borular, şişeler, elektrik izolasyonu, oyuncaklar
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propen	Polipropilen $\text{-(CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{)}_n$	Paketleme filmleri, halılar, içecek şişeleri, laboratuvar malzemeleri, oyuncaklar
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Vinil klorür	Poli(vinil klorür) (PVC) $\text{-(CH}_2\text{—CH(Cl))}_n$	Borular, dış çephe kaplamaları, oluklar, zemin kaplamaları, giysiler, oyuncaklar
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{CN} \end{array}$	Akrilonitril	Poliakrilonitril (PAN) $\text{-(CH}_2\text{—CH(CN))}_n$	Halılar, trikolar
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Tetrafloro- etilen	Politetrafloroetilen (PET) (Teflon) $\text{-(CF}_2\text{—CF}_2\text{)}_n$	Pişirme kaplarının kaplanması, elektrik izolasyonu, rulman yatakları
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metil metakrilat	Poli(metil metakrilat) (PMMA) $\text{-(CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{))}_n$	Optik araçlar, ev eşyaları
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Stiren	Polistiren (PS) $\text{-(CH}_2\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n$	Çeşitli kaplar, ısı yalıtma sistemleri (dondurma kapları, su soğutucuları), oyuncaklar
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}—\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	Butadien	Polibutadien $\text{-(CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{)}_n$	Reçineler, araba lastiği
Yukarıdaki yapılara bakınız	Butadien ve stiren	Stiren-butadien kauçuğu (SBR) $\text{-(CH(C}_6\text{H}_5\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{)}_n$	Sentetik kauçuk



Sakızlar sentetik stiren-butadien kauçuğu içermektedir.





**Çizelge 25.2** Canlı Organizmalar İçin Gerekli 20 Amino Asit\*

Ad	Kısaltma	Yapı
Alanin	Ala	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Arjinin	Arg	$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \qquad \qquad   \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{NH}_3^+ \end{array}$
Asparajin	Asn	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{H} \\    \qquad   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Aspartik asit	Asp	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Sistin	Cys	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Glutamik asit	Glu	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Glutamin	Gln	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{H} \\    \qquad   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Glisin	Gly	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{COO}^- \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Histidin	His	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\   \qquad   \\ \text{N} \qquad \text{NH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
İzolösin	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ H} \\   \qquad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\   \qquad   \\ \text{H} \qquad \text{NH}_3^+ \end{array}$

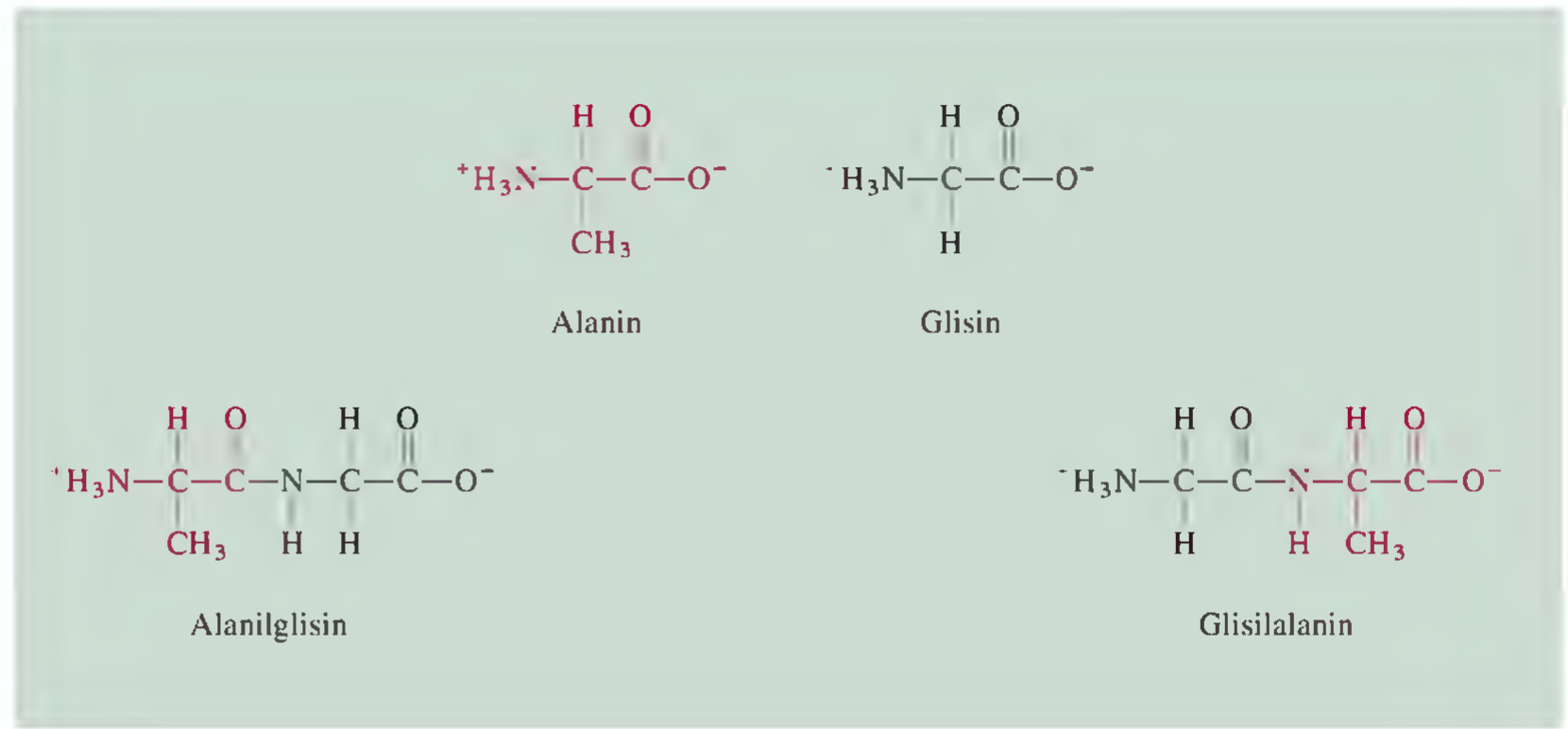
(Devamı)

\*Renkli kısım amino asidin R grubudur.

**Çizelge 25.2** Canlı Organizmalar İçin Gerekli 20 Amino Asit\*

Ad	Kısaltma	Yapı
Lösin	Leu	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \diagup \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$
Lisin	Lys	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^-$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_3^+$
Metionin	Met	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^-$ $\quad \quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_3^+$
Fenilalanin	Phe	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^-$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_3^+$
Prolin	Pro	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COO}^- \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad   \\ \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$
Serin	Ser	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \text{NH}_3^+$
Treonin	Thr	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$
Triptofan	Trp	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^-$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_3^+$
Tirosin	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^-$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_3^+$
Valin	Val	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \diagup \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$

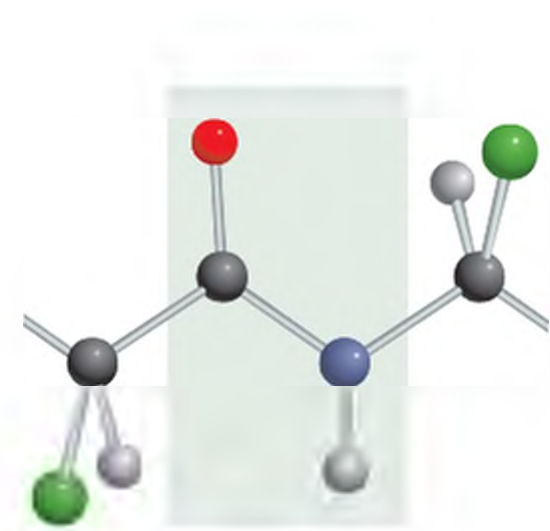




**Şekil 25.8** İki farklı amino asitten, iki farklı dipeptit oluşumu. Alanilglisin, glisilalaninden farklıdır; glisilalaninde amino ve metil grupları aynı karbon atomuna bağlıdır.

Dipeptitler kondensasyon tepkimesiyle *tripeptit*, *tetrapeptit* ve daha ileri *peptitler* oluşturmak üzere başka amino asitler ile birleşebilirler. Son ürün olan protein molekülü bir polipeptittir. Ayrıca proteinler, amino asitlerin polimerleri olarak düşünülebilir.

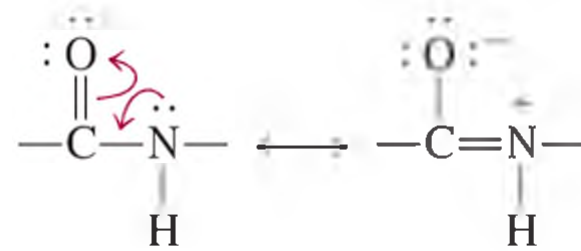
Polipeptit zincirindeki bir amino asit birimini *kalıntı* (*artık*) olarak adlandırılır. Tipik olarak bir polipeptit zinciri 100 veya daha fazla amino asit içerir. Bir polipeptit zincirinde amino asitler sıralanırken, geleneksel olarak soldan sağa doğru gidilir. Sol uçta amino grubu, sağ uçta karboksil grubu bulunur. Glisin ve alaninden oluşmuş bir dipeptiti ele alalım. Şekil 25.8’de alanilglisinin ve glisilalaninin farklı moleküller olduğu görülmüştür. 20 değişik amino asitten  $20^2$  veya 400 farklı dipeptit oluşturulabilir. 50 amino asitten oluşan insülin gibi çok küçük bir protein bile,  $20^{50}$  ya da  $10^{65}$  adet kimyasal olarak farklı yapılar oluşturabilir. İçinde bulunduğumuz galakside toplam  $10^{68}$  atom bulunduğu düşünülürse, bu çok büyük bir rakamdır. Protein sentezinde bu kadar çok olasılık varken, hücrelerin belirli fizyolojik işlevler için birbirinin aynısı proteinleri defalarca üretebilmesi dikkate değerdir.



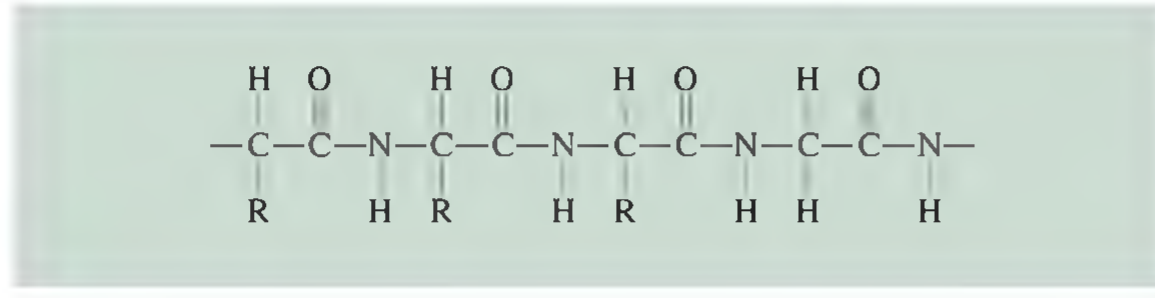
**Şekil 25.9** Proteindeki düzlemsel amit grubu. Peptit bağı çevresindeki dönüş, amit grubunun ikili bağ karakteri ile kısıtlanmıştır. Siyah atomlar karbonu; mavi, azotu; kırmızı, oksijeni; yeşil, R grubunu; ve gri, hidrojenleri göstermektedir.

## Protein Yapısı

Proteinin yapısını verilen bir proteindeki amino asitlerin cinsi, sayısı ve dizilişleri belirler. 1930’larda, Linus Pauling ve çalışma arkadaşları, protein yapısının sistematik bir çalışmasını yapmışlardır. Öncelikle, aşağıdaki rezonans yapıları ile gösterilen ve tekrarlanan temel grup olan amit grubunun geometrisini incelemişlerdir.



Bir ikili bağın dönmesi, tekli bir bağa göre daha zor olduğundan (daha fazla enerji gerektireceğinden), amit grubundaki 4 atom aynı düzlem içinde bulunur (Şekil 25.9). Şekil 25.10 bir polipeptit zincirindeki tekrarlanan amit grubunu göstermektedir.



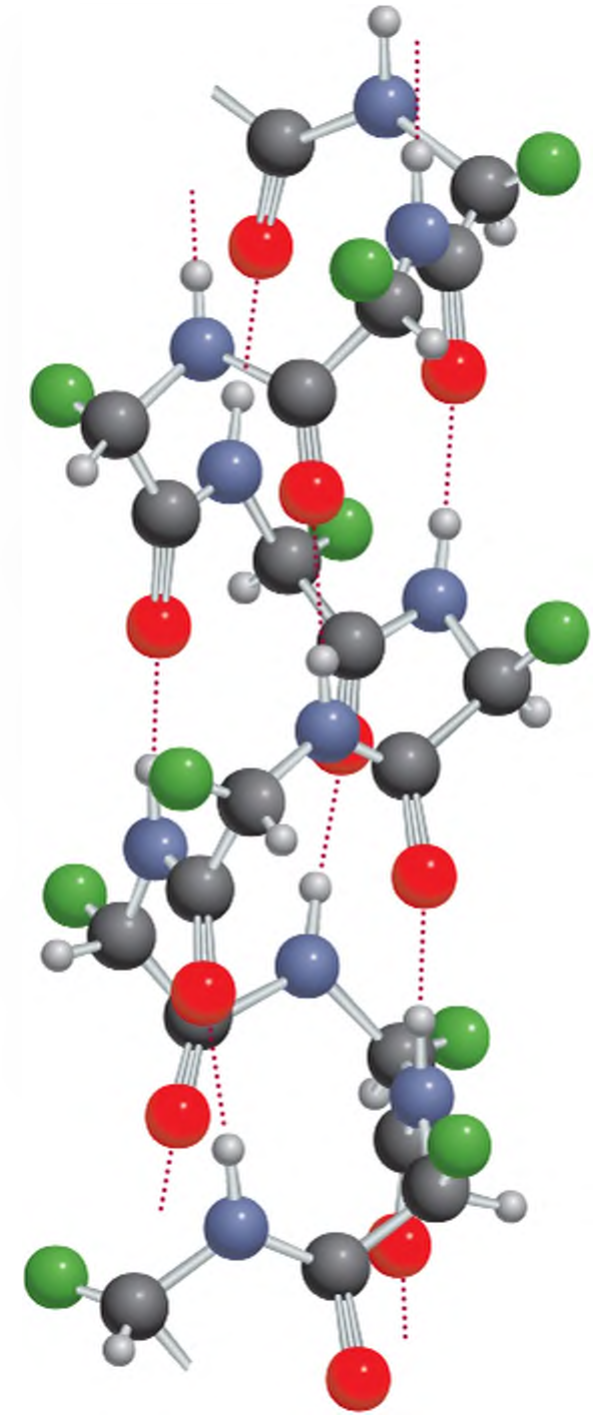
**Şekil 25.10** Bir polipeptit zincir. Tekrarlanan amit grubu birimleri görülmektedir. R simgesi her bir amino asitin karakteristik yapısını gösterir. Glisin için R, bir H atomudur.

Pauling, modeller ve X-ışını kırınımı verilerini temel alarak, protein molekülleri için  $\alpha$ -sarmal ve  $\beta$ -kırık tabaka olarak adlandırılan iki genel yapının olduğu sonucuna varmıştır. Bir polipeptit zincirinin  $\alpha$ -sarmal yapısı Şekil 25.11 de gösterilmiştir. Sarmal, ana zincirdeki NH ve CO grupları arasındaki *moleküllü* hidrojen bağları ile kararlı hale gelmektedir. Bu da son yapının çubuk şeklinde olmasına neden olur. Her amino asitin CO grubu, dizilişte 4 birim ötedeki amino asitin NH grubuna hidrojen bağı ile bağlıdır. Bu anlamda, ana zincirdeki tüm CO ve NH grupları hidrojen bağına katılır. X-ışını çalışmaları, miyogloblin ve hemogloblin de dahil olmak üzere, doğada bulunan birçok proteinin yapısını çoğunlukla  $\alpha$ -sarmal olduğunu göstermiştir.

$\beta$ -kırık yapısı, çubuk şeklinden çok, plaka şeklinde oluşu ile  $\alpha$ -sarmal yapısından oldukça farklıdır. Polipeptit zinciri neredeyse tamamen uzanmıştır ve her zincir, komşu zincir ile birçok *moleküller arası* hidrojen bağı oluşturur. Şekil 25.12, “*paralel*” ve “*antiparalel*” olmak üzere iki farklı  $\beta$ -kırık yapı tipini göstermektedir. İpek molekülleri  $\beta$ - yapısına sahiptir. Tüm polipeptit zincirleri uzanmış yapıya sahip olduğundan, ipek elastikiyet ve esneklik özelliklerinden yoksundur. fakat moleküller arası hidrojen bağlarının çokluğu nedeniyle oldukça güçlüdür.

Proteinlerin dört farklı yapıları vardır. *Birincil yapı*, polipeptit zincirinde amino asit dizilişine dayanır. *İkincil yapı*,  $\alpha$ -sarmal yapısı gibi polipeptit zincirinin ana hat yapısındaki CO ve NH grupları arasındaki hidrojen bağlarının düzgün şekli ile kararlı hale gelen yapıdır. *Üçüncül yapı* terimi, dağılma kuvvetleri, hidrojen bağları ve diğer moleküller arası kuvvetler tarafından kararlı kılınan üç boyutlu yapıdır. İkincil yapıdan farkı, etkileşimlerde yer alan amino asitlerin, polipeptit zincirleri içinde uzak olabilmesidir. Bir protein molekülü birden fazla polipeptit zincirinden oluşabilir. İkincil ve üçüncül yapıları oluşturan birçok zincir *içi* etkileşimlerin yanı sıra, zincirler *arası* etkileşimler de dikkate alınmalıdır. Polipeptit zincirlerinin son düzeni *dördüncül yapı* olarak adlandırılır. Örneğin, hemogloblin molekülü dört ayrı polipeptit zincirlerinden veya *alt birimlerden* oluşur. Bu alt birimler birbirlerine van der Waals kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerle tutunmaktadır (Şekil 25.13).

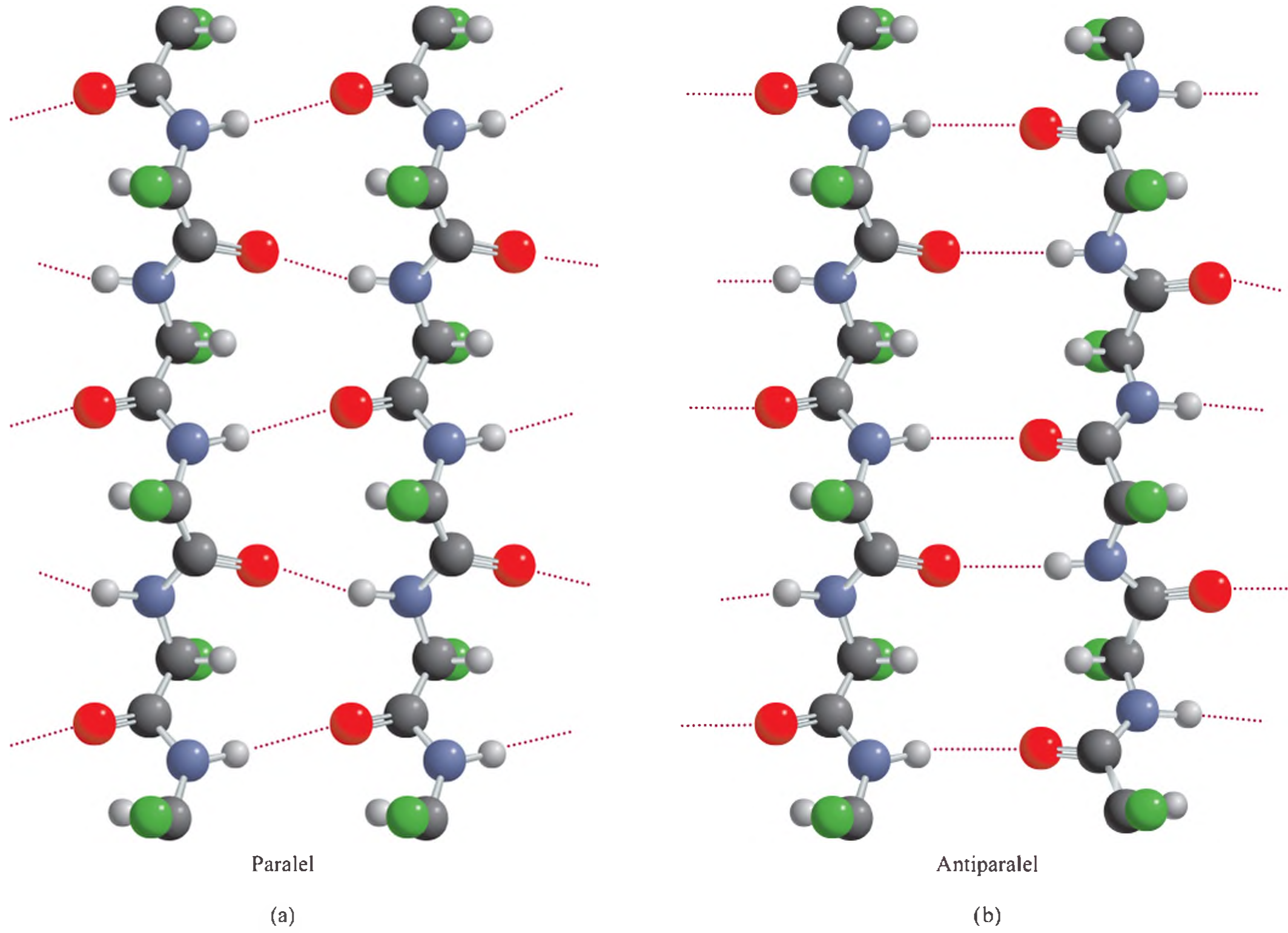
Pauling’in çalışması protein kimyası için büyük bir zaferdi. Bu çalışma ilk kez proteinlerin temel yapı taşları olan amino asitlerin geometrisinden yararlanarak protein yapısının nasıl öngörülebileceğini gösterdi. Ancak  $\alpha$ -sarmal veya  $\beta$ -sarmal yapısını göstermeyen pek çok protein bulunmaktadır. Bugün kimyacılar, bu biyopolimerlerin, üç boyutlu yapılarının hidrojen bağına ek olarak pek çok moleküller arası kuvvetler tarafından oluşturulduğunu bilmektedir (Şekil 25.14). Çeşitli etkileşimlerle ilgili olan bu hassas denge bir örnekle anlaşılabilir: Hemogloblinde dört polipeptit zincirinden ikisinde bulunan amino asit kalıntılarından biri olan glutamik asit, başka bir amino



**Şekil 25.11** Bir polipeptit zincirinin  $\alpha$ -sarmal yapısı. Yapı, kesik çizgilerle gösterilen molekül içi hidrojen bağları ile katlanmış konumdadır. Renkler için Şekil 25.9'a bakınız.

Proteinlerin ikincil, üçüncül ve dördüncül yapısında, moleküller arası kuvvetler önemli bir rol oynar.



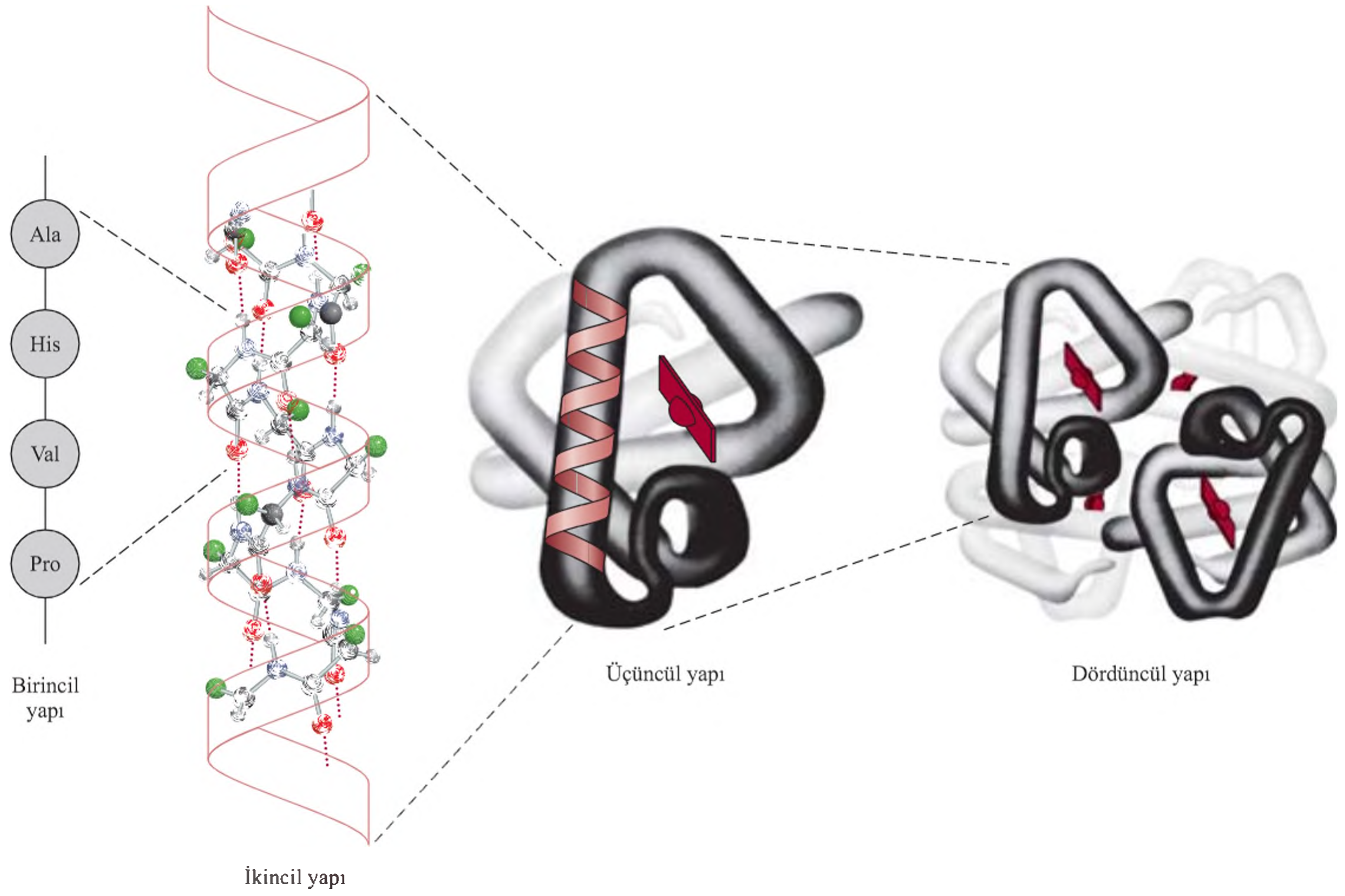


**Şekil 25.12** Hidrojen bağları. (a) Paralel β-kırık tabaka yapısındaki tüm polipeptit zincirleri aynı yöne yönelmiştir (b) Anti-paralel β-kırık tabaka yapısındaki komşu polipeptit zincirleri zıt yönlerdedir. Renkler için Şekil 25.9'a bakınız.

asit olan valin ile yer değiştirdiğinde orak hücre anemisi olarak bilinen hastalık ortaya çıkar. (sayfa 1074 “Kimya İşbaşında” okuma parçasına bakınız).

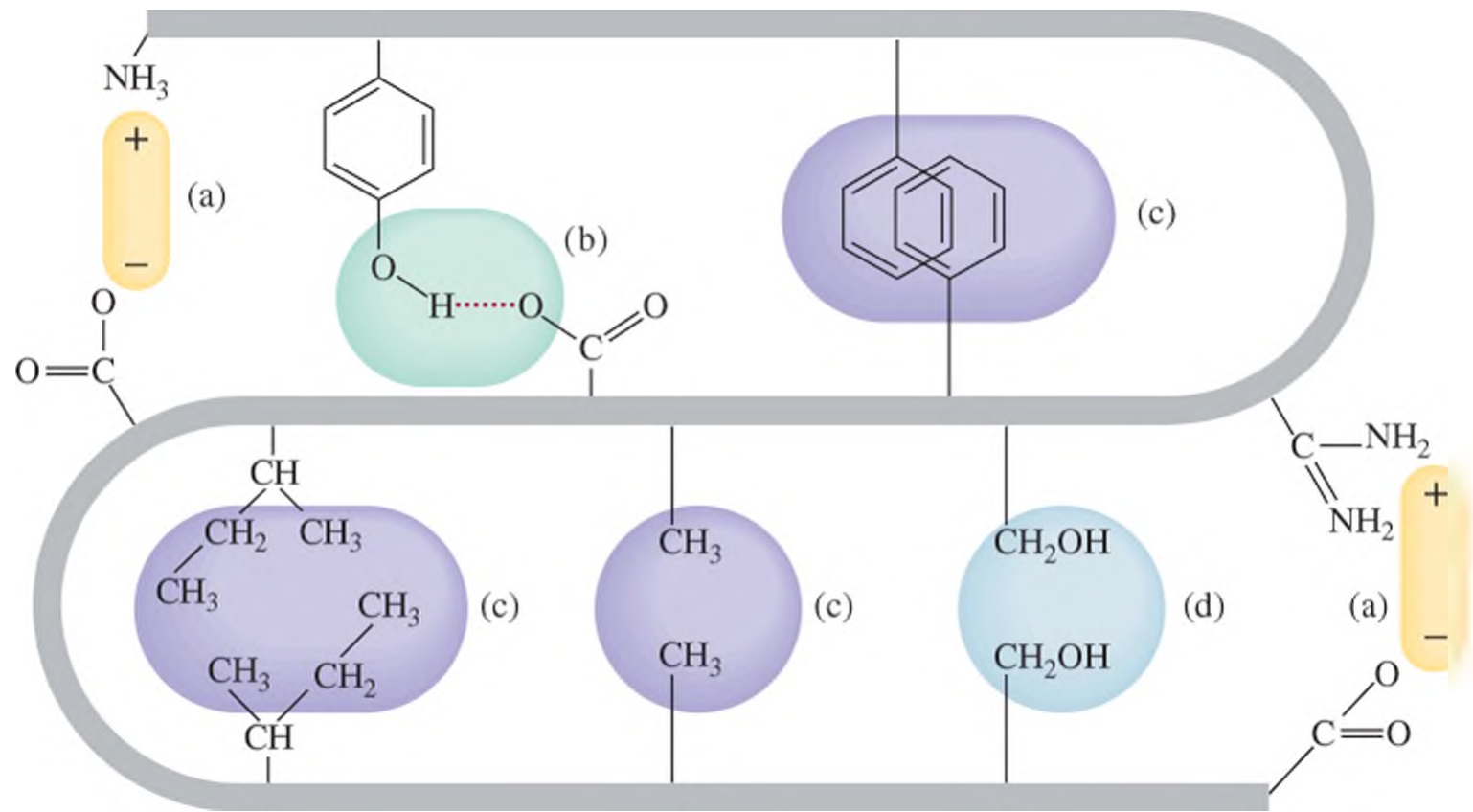
Proteinler çeşitli kuvvetler tarafından yapısal bakımdan kararlı kılınmalarına karşın belirli miktarda esnekliğe sahiptirler. Örneğin, enzimler değişik boyut ve yüzeydeki maddelere uymak için geometrilerini değiştirebilecek kadar esnekler. Protein esnekliği ile ilgili ilginç başka bir örnek; hemoglobinin oksijene bağlanmasında görülmüştür. Hemoglobindeki dört polipeptit zincirinin her biri bir oksijen molekülü ile bağ yapabilecek bir hem grubu içermektedir (Bölüm 23.7’ye bakınız). Deoksihemoglobindeki her hem gruplarının oksijene olan eğilimleri aynıdır. Ancak, hem gruplarından biri oksijenlendiğinde, diğer üç hem grubunun oksijene olan eğilimi oldukça artar. *Yardımlaşma* adı verilen bu olay, hemoglobini akciğerlerdeki oksijen dolaşımı için özellikle uygun madde yapmaktadır. Aynı şekilde, tamamen oksijenlenmiş bir hemoglobin molekülü bir oksijen molekülünü bıraktığında (dokulardaki miyoglobin), diğer üç oksijen molekülü artan kolaylıkla ayrılır. Bağlanmanın yardımlaşma doğası, oksijen moleküllerinin polipeptit zincirleri boyunca bir alt birimden diğer bir alt birime iletilmesi (üç boyutlu yapının esnekliği ile mümkün olan bir işlem) ile ilgili bir bilgidir (Şekil 25.15).  $\text{Fe}^{+2}$  iyonunun deoksihemoglobinin porfirin halka-





**Şekil 25.13** Hemoglobin molekülünün birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapısı.

sının içine giremeyecek kadar büyük bir çapı olduğuna inanılmaktadır. Ancak,  $O_2$  molekülü  $Fe^{12}$  ile bağ yaptığında, iyon halka düzleminin içine uyacak şekilde bütülür. İyon halka içine kaydığında, histidin artığını halkaya doğru çekerek bir alt birimden diğer bir alt birime bir seri yapısal değişikliğin meydana gelmesini sağlar. Değişimin ayrıntıları net olmasa da, biyokimyacılar bunun bir oksijen molekülünün bir hem grubuna bağlanması ile diğer bir hem grubunun nasıl etkilendiğini gösterdi-



**Şekil 25.14** Protein molekülündeki moleküller arası kuvvetler: (a) iyonik kuvvetler, (b) hidrojen bağı, (c) dağılma kuvvetleri ve (d) dipol-dipol kuvvetleri.

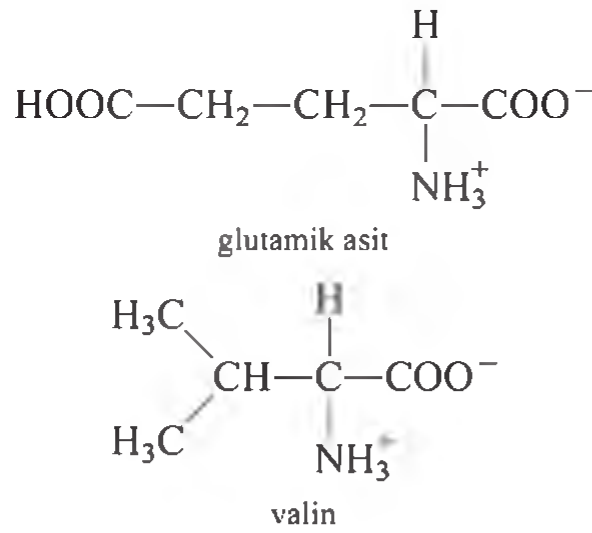


## Orak Hücre Anemisi – Moleküler Bir Hastalık

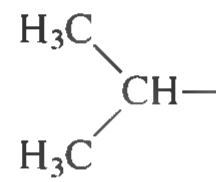
**O**rak hücre anemisi, anormal şekilli kırmızı kan hücrelerinin insan vücudundaki hayati organlara kan akışını kısıtlayarak şişlik ve şiddetli ağrıya neden olan ve birçok durumda yaşam ömrünü kısaltan kalıtsal bir hastalıktır. Bu durumu için henüz bir tedavi metodu bulunmamaktadır. Ancak, bu ağırlı semptomların kırmızı kan hücrelerinde oksijen taşıyıcı protein olan hemoglobindeki bir hasardan kaynaklandığı bilinmektedir.

Hemoglobin, molekül kütlesi 65000 g civarında olan büyük bir protein molekülüdür. Normal insan hemoglobini (HbA), her biri 141 amino asitlik iki  $\alpha$  zincirine ve her biri 146 amino asit içeren iki  $\beta$  zincirine sahiptir. Bu dört polipeptit zinciri veya alt birimi, iyonik bağlar ve van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulur.

Birçok mutasyona uğramış hemoglobin molekülüleri, yani bir amino asit dizimini olan ancak HbA'daki dizimini biraz farklılık gösteren, molekülüleri vardır. Mutasyona uğramış hemoglobinlerin çoğu zararsızdır, fakat orak hücreli hemoglobinin (HbS) ve diğerlerinin ciddi hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. HbS ile HbA arasında küçük bir farklılık bulunmaktadır. Bir valin molekülü, her iki  $\beta$  zincirindeki bir glutamik asit molekülü ile yer değiştirir:



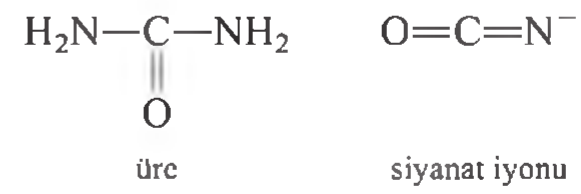
Bu küçük değişiklik yani 292 amino asitten ikisinin değişmesi, çözeltideki HbS kararlılığı üzerinde önemli bir etkiye neden olur. Valin grupları her  $\beta$  zincirinde “anahtar” bir çıkıntı oluşturmak üzere molekülün alt kısmında yer alır.



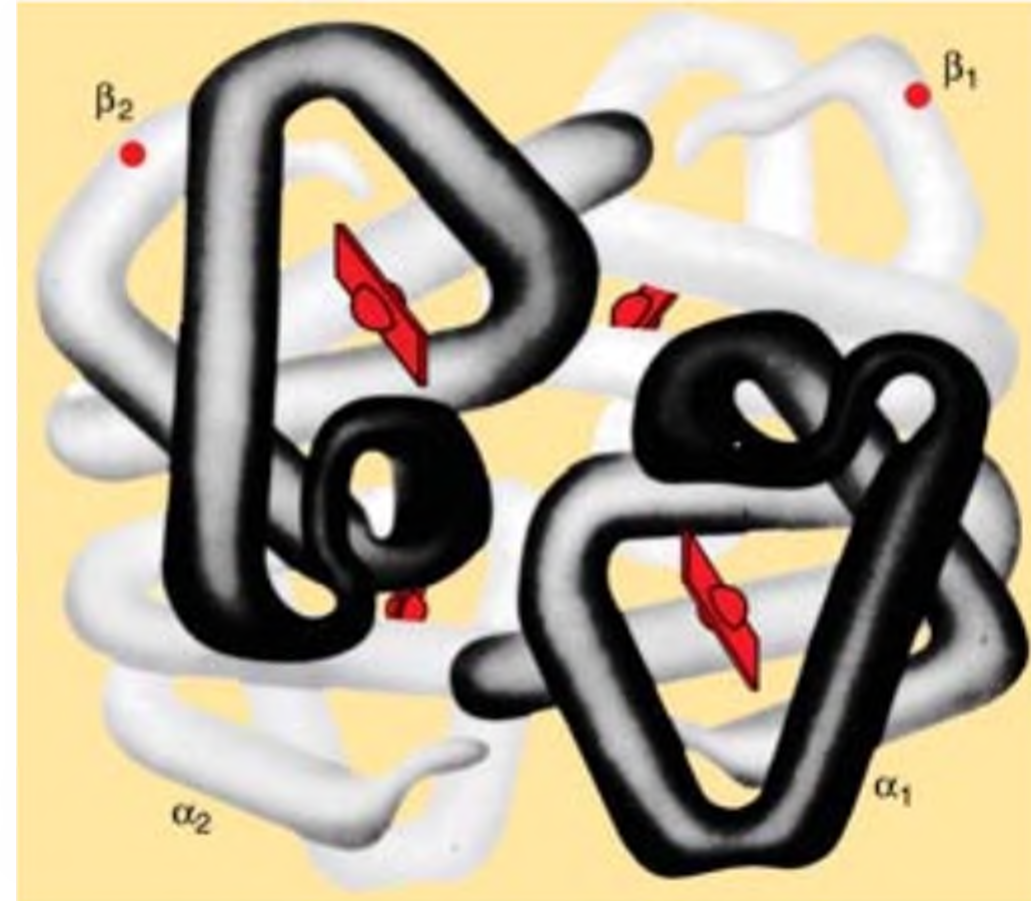
Valin molekülünün apolar kısmı dağılma kuvvetleri yoluyla, komşu HbS molekülünün  $\alpha$  zincirindeki apolar grubuna saldırabilir. Biyokimyacılar çoğu zaman apolar gruplar arasındaki bu etkileşimi hidrofobik etkileşim olarak ifade ederler (Bölüm 12'ye bakınız.). Yavaş yavaş HbS molekülüleri bir araya toplanarak (agregat) bir “süperpolimer” oluştururlar.

Bir maddenin çözünürlüğü ile ilgili genel kural, molekül büyüklüğü arttıkça, çözünürlüğün azalmasıdır. Çünkü molekülün yüzey alanı artışı ile solvasyon işlemini zorlaştırır. Bundan

dolayı, proteinler suda genellikle çok fazla çözünmezler. Buna göre, bir araya toplanan HbS molekülüleri bir süre sonra çöker. Bu çökelek normal disk şeklindeki kırmızı kan hücrelerinin, çarpık bir hilal şeklinde ya da orak şekilde (Bak. Sayfa 294'deki şekil) olmasına neden olur. Deforme olmuş bu hücreler dar kılcal damarları tıkar ve vücut organlarına kan akışı azalır. Bu düşük kan akışı orak hücre anemisi semptomlarına yol açar. Orak hücre anemisi, hastalığın niteliği üzerine ilk önemli kimyasal araştırmaları yapan Linus Pauling tarafından moleküler hastalık olarak tanımlanmıştır. Hastalık moleküler hasardan kaynaklanır ve yıkıcı etki moleküler düzeyde gerçekleşir.

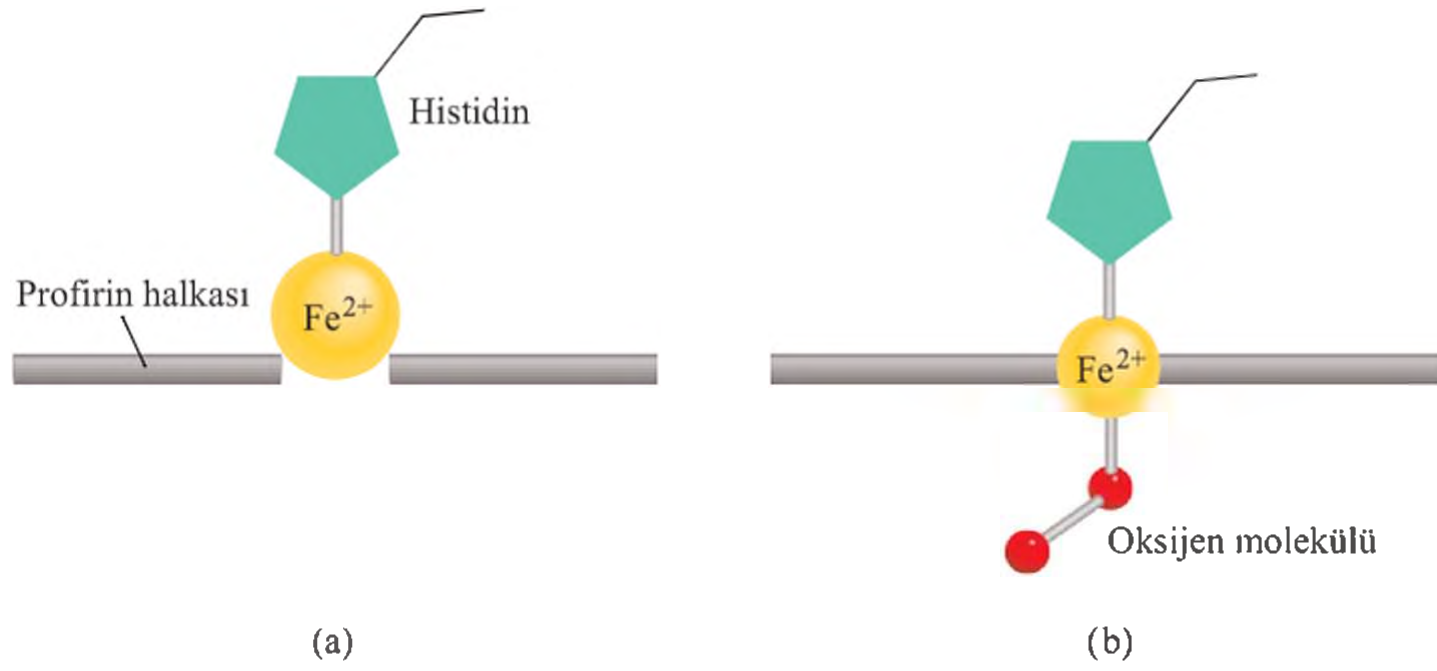


Yukarıdaki üre ve siyanat iyonu gibi bazı maddeler HbS molekülüleri arasındaki hidrofobik etkileşimi engelleyebilirler. Bu amaçla kırmızı kan hücrelerinin “oraklaşmasını” tersine çevirebilmek için belli bir başarıyla uygulanmışlardır. Bu yaklaşım orak hücre hastalarının ağrılarını ve acılarını hafifletebilir, ancak vücudun daha fazla HbS üretmesini engelleyemez. Araştırmacılar, orak hücre anemisi tedavisi için, HbS üretimini yönlendiren genetik makinenin değiştirilmesi için bir yol bulmak zorundadırlar.



Hemoglobin genel yapısı. Her hemoglobin molekülü iki  $\alpha$  zinciri ve iki  $\beta$  zinciri içerir. Dört zincirden her biri yapısal olarak bir miyoglobin molekülüne benzerdir ve aynı zamanda her biri oksijen bağlanması için, bir hem grubu ihtiva eder. Orak hücreli hemoglobinde, noktalarla belirtildiği gibi, hasarlı bölgeler (valin grupları)  $\beta$  zincirlerinin uçlarına yakın konumdadırlar.

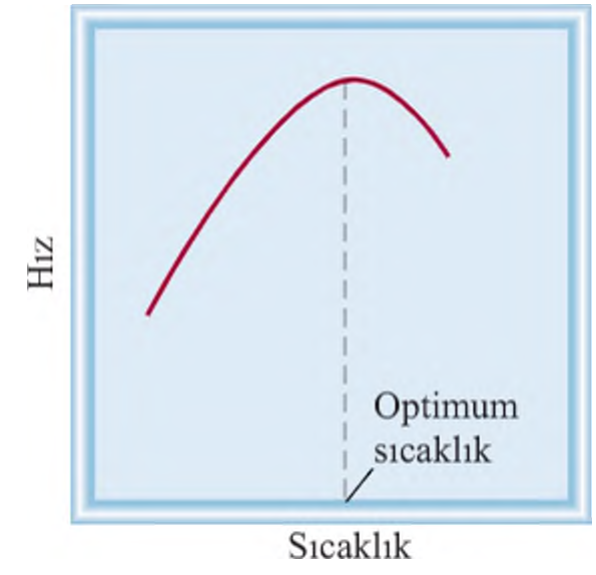




**Şekil 25.15** Hemoglobindeki hem grupları bir oksijen molekülüne bağlandığında oluşan yapısal değişiklikler (a) Deoksihemoglobindeki hem grubu. (b) Oksihemoglobinin.

ğine inanmaktadır. Yapısal değişimler kalan hem gruplarının oksijen moleküllerine olan eğilimini güçlü bir şekilde etkilemektedir.

Proteinler vücut sıcaklığının üzerine ısıtıldığında veya olağandışı asit veya baz koşullarına tabi tutulduğunda ya da *doğallığı bozucu* (*denatürant*) olarak adlandırılan özel kimyasallarla muamele edildiğinde, üçüncül ve ikincil yapılarının bir kısmını veya tamamını kaybederler. Bu olaya *doğallığı bozulmuş* veya *denatüre olmuş proteinler* adı verilir ve bu haldeyken *artık normal biyolojik etkinliklerini göstermezler*. Şekil 25.16 tıpkı bir enzim-katalizlenmiş tepkime için hızın sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Beklendiği gibi, başlangıçta sıcaklığın artmasıyla hız da artar. Ancak optimum sıcaklığın üzerinde enzimin yapısı bozunmaya (denatürasyona) başlar ve tepkimenin hızı hızla düşer. Eğer bir protein ılımlı koşullarda *denatürasyona* uğrarsa değişen kısmın ortamdaki uzaklaştırılmasıyla ya da sıcaklığın normal koşullara döndürülmesi ile protein ilk yapısına tekrar kavuşabilir. Bu işlem *geri-dönüştürülebilir bozulma* (*tersinir denatürasyon*) olarak isimlendirilir.



**Şekil 25.16** Bir enzim-katalizlenmiş tepkimenin hızının sıcaklığa bağlılığı. Enzimin en çok etkili olduğu optimum sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda, enzimin etkinliği denatürasyon sonucu düşer.

Yumurtanın fazla kaynatılması, yumurta beyazındaki proteinlerin denatüre olmasına sebep olur.

## 25.4 Nükleik Asitler

**Nükleik asitler.** *protein sentezinde çok önemli rol oynayan yüksek mol kütleli polimerlerdir. Deoksiribonükleik asit (DNA) ve ribonükleik asit (RNA) olmak üzere iki çeşit nükleik asit vardır. DNA molekülleri bilinen en büyük molekül yapılarıdır ve mol kütleleri 10 milyar grama kadar ulaşır. RNA moleküllerinin ise büyüklüğü çeşitlilik gösterir. Mol kütlesi 25000 grama ulaşanları bulunmaktadır. Nükleik asitler, 20 farklı amino asitten oluşan proteinlere göre daha basit yapıdadırlar. Bir DNA veya RNA molekülü dört yapı taşından oluşur: purinler, pirimidinler, furanoz şekerleri ve fosfat grupları (Şekil. 25.17). Her bir purin ya da pirimidine *baz* denir.*

1940'lı yıllarda ünlü biokimyacı Erwin Chargaff<sup>1</sup>'in değişik kaynaklardan aldığı DNA molekülleri üzerinde yaptığı çalışmalar DNA molekülünün kendi içinde belirli bir düzen içerisinde olduğunu göstermiştir. Bu düzen *Chargaff Kuralları* ile açıklanır.

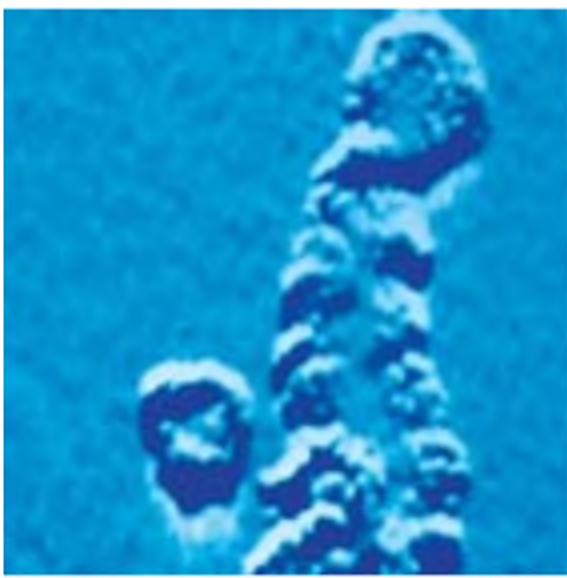
1. Purin grubundan olan adenin miktarı ile, pirimidin grubundan olan timin miktarları birbirine eşittir. Yani  $A = T$  veya  $A/T = 1$ .
2. Pirimidin grubundan olan sitozin miktarı ile, yine purin grubundan olan guanin miktarları da birbirine eşittir. Bir diğer ifadeyle  $C = G$  ya da  $C/G = 1$ .
3. Purin bazlarının toplam sayısı ile pirimidin bazlarının toplam sayısı birbirine eşittir. Kısaca  $A + G = C + T$ .

<sup>1</sup>Erwin Chargaff (1905–2002). Avusturya kökenli Amerikalı biyokimyacı. Farklı biyolojik türlerin farklı DNA molekülleri içerdiğini ilk olarak Chargaff göstermiştir.



	Sadece DNA'da bulunanlar	DNA ve RNA'da bulunanlar	Sadece RNA'da bulunanlar
Pürinler		<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem> Adenin	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem> Guanin
Pirimidinler	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem> Timin	<chem>Nc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem> Sitozin	<chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem> Urasil
Şekerler	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H]1O</chem> Deoksiriboz		<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H]1O</chem> Riboz
Fosfat		<chem>[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem> Fosfat	

Şekil 25.17 DNA ve RNA nükleik asitlerinin ana bileşenleri.



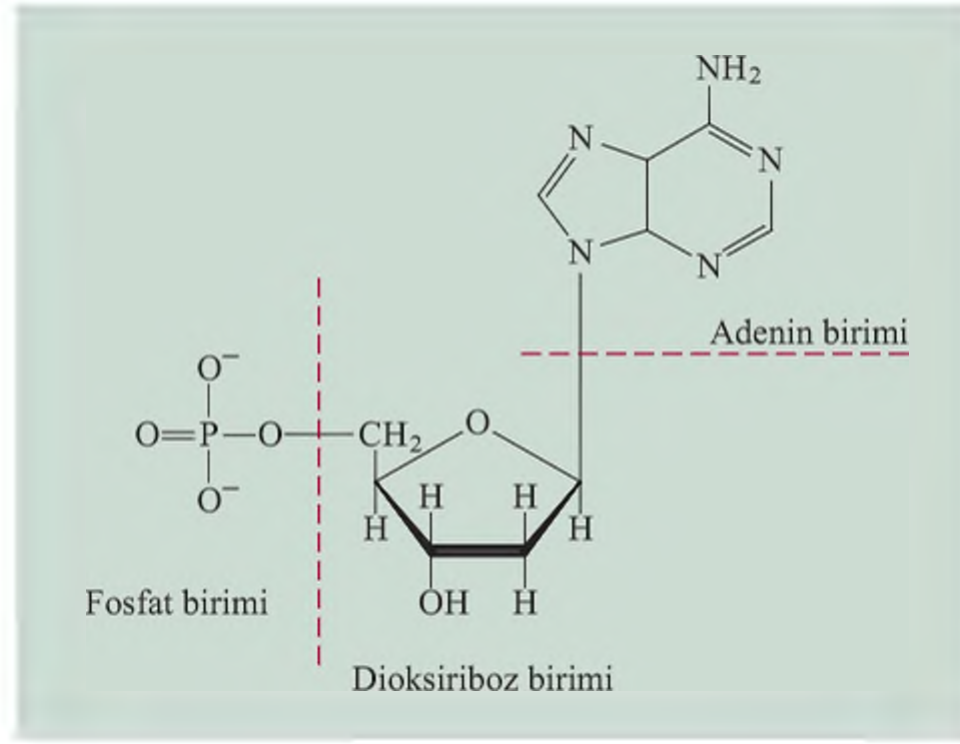
DNA molekülünün elektron mikrog-rafiği. Çift-sarmal yapı belirgindir. Bir insanın tüm hücrelerdeki DNA molekülleri uç uca eklenip uzatılırsa, uzunluğu Dünya güneş arasındaki mesafenin yaklaşık 100 katı olur!

Kimyasal analizler ve X- ışını kırınımı ölçümleri sonucunda James Watson<sup>1</sup> ve Francis Crick<sup>1</sup> 1953 yılında DNA molekülünün çift sarmal yapısını formülize etmişlerdir. Watson ve Crick DNA molekülünün iki sarmal ipliğinin olduğunu bulmuşlardır. Her bir iplik nükleotitlerden oluşur. **Nükleotitler**, bir baz, bir deoksiriboz ve bir fosfat grubunun birbirine bağlanmasından oluşan yapılardır (Şekil 25.18).

DNA'nın çift sarmal yapısındaki en önemli husus, molekülün iki iplik içindeki bazlar arasında kurulan hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağları, **baz çiftleri** olarak da adlandırılan herhangi iki baz arasında oluşmasına rağmen, Watson ve Crick en yeğlenir baz çifti eşleşmelerinin adenin ile timin ve sitozin ile guanin arasında olduğunu bulmuştur (Şekil 25.19). Bu yaklaşımın Chargaff Kuralı'na da uyduğu dik-

<sup>1</sup>James Dewey Watson (1928– ). Amerikalı biyolog. Watson yirminci yüzyılda biyolojinin en önemli gelişmesi olarak kabul edilen DNA yapısı hakkındaki çalışmalarından dolayı Crick ve Maurice Wilkins ile beraber 1962 yılında Fizyoloji - Tıp alanında Nobel Ödülü'nü almıştır.

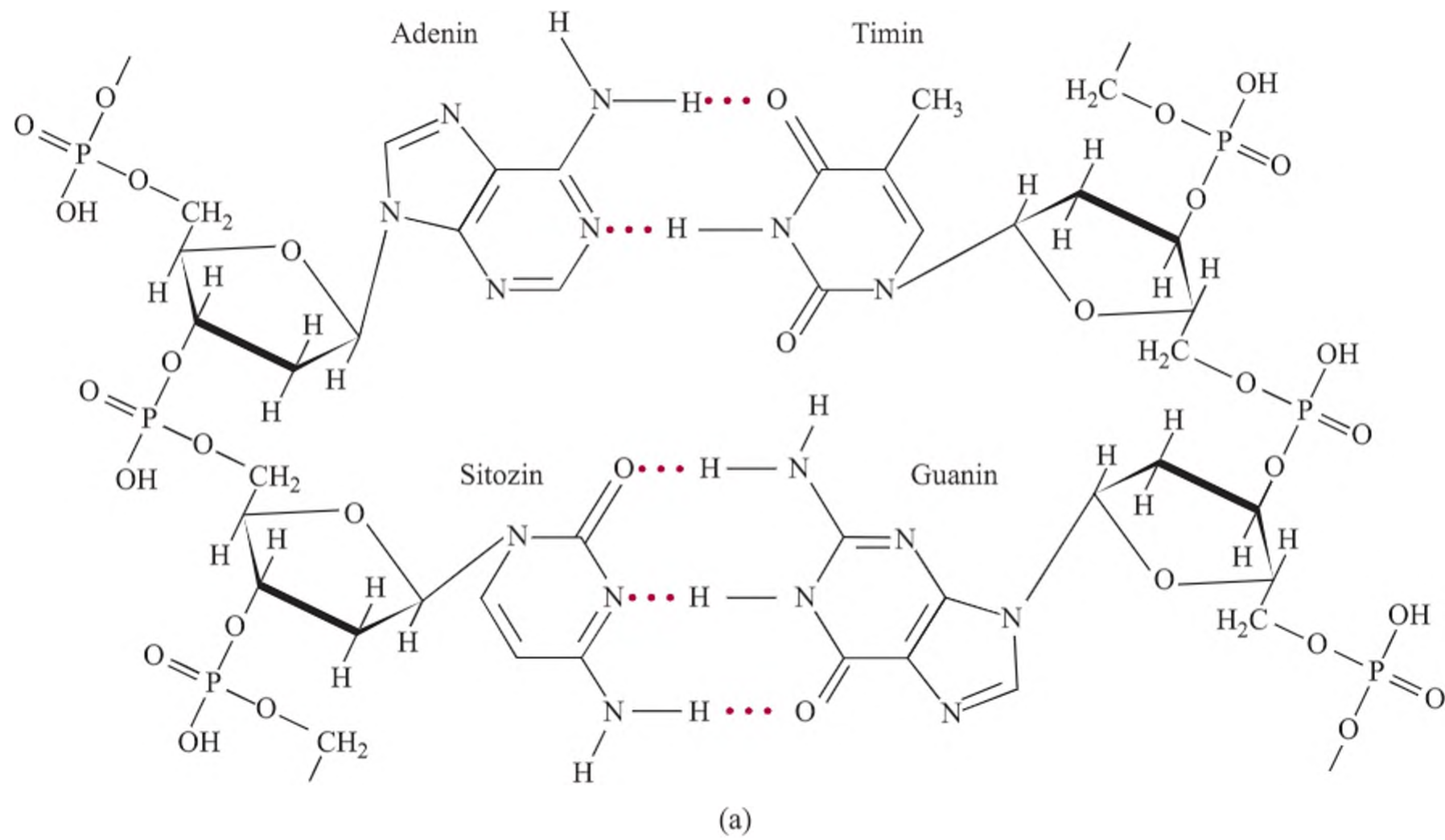
<sup>1</sup>Francis Harry Compton Crick (1916–2004). İngiliz biyolog. Crick bilime bir fizikçi olarak başlamıştır fakat Erwin Schrödinger'in "Hayat Nedir?" kitabını (Bölüm 7'ye bakınız) okuduktan sonra biyolojiye ilgi duymuştur. 1962 yılında Fizyoloji - Tıp alanında Nobel Ödülü'ne layık görüldüğü DNA yapısının aydınlatılması çalışmasına ek olarak, moleküler biyolojiye çok önemli katkılarda bulunmuştur.



**Şekil 25.18** DNA'nın tekrarlanan birimlerinden biri olan nükleotidin kimyasal yapısı.

kate alınmalıdır. Zira her purin bazı bir primidin bazı ile hidrojen bağı yapar ve tersi de olur ( $A + G = C + T$ ). Baz çiftleri arasındaki dipol-dipol etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri gibi diğer etkiler aynı zamanda çift sarmal yapının kararlı bir halde bulunmasına yardımcı olur.

RNA'nın yapısı pek çok yönden DNA'nın yapısından farklılık gösterir. Öncelikle Şekil 25.17'de gösterildiği gibi, RNA molekülünde bulunan dört baz adenin, sitozin, guanin ve urasildir. İkinci olarak RNA riboz şekeri içerir. DNA ise 2-deoksiriboz şekeri bulundurmaz. Üçüncü olarak, yapılan analizler sonucunda RNA'nın bileşiminin Chargaff Kuralı'na uymadığı kanıtlanmıştır. Diğer bir deyişle, purin/primidin oranı DNA'da olduğu gibi 1'e eşit değildir. Bu bulgular RNA'nın çift sarmal yapıda olmadığını bu göstergesidir. Aslında RNA molekülü tek iplik polinükleotit yapısındadır. Temel olarak



**Şekil 25.19** (a) Adenin'in timinle ve sitozinin guaninle baz-çifti oluşumları, (b) A-T ve C-G baz çiftleri arasındaki hidrojen bağları (ve diğer moleküller arası kuvvetler) tarafından bir arada tutulan çift sarmal iplik yapılı DNA molekülü.



## DNA Parmak İzi

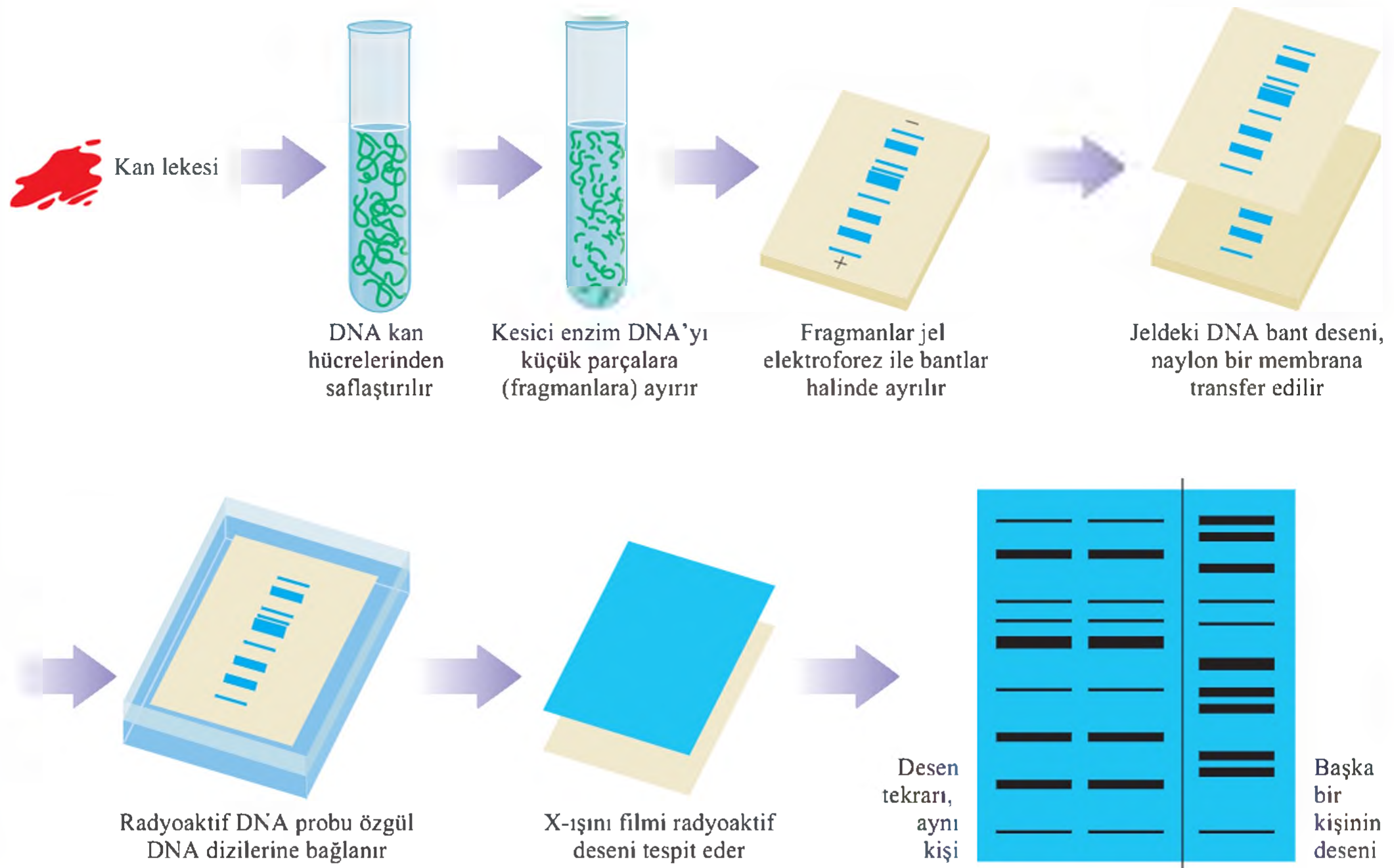
İnsan genetik yapısı, veya *genomu*, yaklaşık 3 milyar nükleotitten oluşur. Bu 3 milyar birim, 50 milyondan 500 milyon nükleotide kadar değişen uzunluklarda kesintisiz DNA ipliklerinden meydana gelir ve 23 çift kromozomu oluşturur. Bu DNA'da kodlanmış, *gen* olarak adlandırılan ve protein sentezi için gerekli talimatları içeren birimler bulunur. Yaklaşık 100000 genden her biri, belirli bir proteinin sentezinden sorumludur. Protein sentezi talimatlarına ek olarak, her bir gen birkaç kez tekrarlanan ve bilinen bir işlevi olmayan bir baz dizilimine sahiptir. Bu dizilimlerde ilginç olan şey, sadece belirli bir gende değil, farklı bölgelerde bir çok kez görünen mini uydulardır (*minisatellites*). Dahası, herkesin kendine özgü bir tekrar sayısı vardır. Sadece tek yumurta ikizlerinde mini uydu dizileri aynı sayıdadır.

1985 yılında İngiliz kimyacı Alec Jeffreys mini uydu dizilerinin kimlik tespit etmede parmak izinden daha çok belirleyici olabileceğini savunmuştur. O zamandan bu yana, *DNA parmak izinden* suç şüphelilerinin tespit edilmesi yasal otoriteler için önem kazanmış bir tekniktir.

DNA parmak izi oluşturmak için, bir kimyagerin kan veya

meni gibi herhangi bir doku örneğine ihtiyacı vardır. Hatta, DNA içerdikleri için saç ve tükürük bile kullanılabilir. Numune analizi için, DNA hücre çekirdeğinden özütlenir ve restriksiyon enzimlerinin ilavesi ile parçalar halinde kesilir. Negatif yüklü olan bu kesitler, jel içerisinde elektrik alanı ile ayrılır. Küçük olan kesitler büyük olanlara göre daha hızlı hareket ederek bantlar halinde ayrılırlar. DNA bantları jelden plastik bir membrana aktarılır ve konumları bu şekilde sabitlenir. Daha sonra radyoaktif etiket ile etiketlenmiş olan bir DNA kesiti, DNA probu olarak eklenir. Bu prob, bir tamamlayıcı DNA dizisine sahip kesitlere bağlanır. X-ışını filmi plastik tabakamın üzerine yayılır. Bantlar prob ile belirlenen kesitlere karşılık gelen konumlarda film üzerinde görünür hale gelir. Tek bir bireye özgü bir profil elde etmek için yaklaşık dört farklı prob gereklidir. Rasgele seçilmiş iki kişinin DNA'larında birbirine eş deseni bulma olasılığının 10 milyarda 1 olduğu öngörülmektedir.

DNA parmak izi yardımı ile bir suçtan mahkum edilme vakası ilk kez 1987'de ABD'de yaşanmıştır. Bugün için, DNA parmak izi ile suçlu belirleme yöntemi vazgeçilmez bir yasal teknik haline gelmiştir.



DNA parmak izi elde etmek için yapılan işlem. Elde edilen film DNA parmak izini göstermekte olup, bilinen desener ile(bazen suç şüphelisi) karşılaştırılır.

üç çeşit RNA molekülü vardır; taşıyıcı-RNA (*m*-RNA), ribozomal-RNA (*r*-RNA) ve transfer-RNA (*t*-RNA). Bu RNA'lar birbirlerine benzer nükleotitlere sahiptirler. Ancak molekül kütlesi, genel yapıları ve biyolojik işlevleri yönünden birbirlerinden ayrılırlar.

DNA ve RNA molekülleri hücre içinde protein sentezini yönlendirirler. Bu konunun ayrıntıları kitabın kapsamı dışında olup biyokimya ve moleküler biyolojiye giriş kitaplarında bulunabilir.

Sayfa 1078'de bulunan "Kimya İşbaşında" okuma parçasında DNA dizinini bilginize dayanan bir suç soruşturması tekniği anlatılmaktadır.

1980'lerde kimyacılar bir kısım RNA'ların enzim olarak işlev gördüklerini keşfetmişlerdir.

## Olguların ve Kavramların Özeti

1. Polimerler, monomer adı verilen ve tekrarlanan küçük birimlerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük moleküllerdir.
2. Proteinler, nükleik asitler, selüloz ve kauçuk doğal polimerlere, Nylon (Nylon), Dakron (Dacron) ve Lusit (Lucite) ise sentetik polimere örnek olarak verilebilir.
3. Organik polimerler katılma ya da kondensasyon polimerleşmesi yöntemleriyle sentezlenebilirler.
4. Bir polimerlerin stereoizomeri, başlangıç birimlerinin birbirlerine nasıl bağlandıklarına bağlı olarak, farklı özelliklere sahip asimetrik monomerlerden oluşurlar.
5. Poliklorpren ve stiren-butadien kauçuğu sentetik kauçuklardandır. Stiren-butadien kauçuğu stiren ve butadienin kopolimeridir.
6. Proteinlerin işlev ve özelliklerini yapıları belirler. Proteinlerin yapılarını ise büyük oranda hidrojen bağları ve diğer moleküller arası kuvvetler belirler.
7. Bir proteinin birincil yapısı amino asit dizinidir. İkincil yapısı amino asitler üzerinde CO ve NH gruplarını bağlayan, hidrojen bağlarıyla oluşan yapıdır. Üçüncül ve dördüncül yapılar ise hidrojen bağları ve diğer moleküller arası kuvvetler tarafından kararlı kılınan uzaydaki üç boyutlu katlanmış düzenlenmeleridir.
8. Nükleik asitler (DNA ve RNA), hücre içinde protein sentezi için genetik talimatları taşıyan büyük mol kütleli polimerlerdir. Nükleotitler, DNA ve RNA'nın yapı taşlarıdır. Her DNA nükleotiti bir purin ya da pirimidin bazı, deoksiriboz molekülü ve fosfat grubu içerir. RNA nükleotitleri ise DNA ile benzer yapıdadır, sadece farklı bazlar ve deoksiriboz yerine riboz molekülü içerir.

## Anahtar Kelimeler

Amino asit, s. 1067  
Kopolimer, s. 1056  
Denatüre protein, s. 1075

Deoksiribonükleik asit (DNA), s. 1075  
Homopolimer, s. 1062  
Monomer, s. 1061

Nükleik asit, s. 1075  
Nükleotit, s. 1076  
Polimer, s. 1061  
Protein, s. 1061

Ribonükleik asit (RNA), s. 1075

## Sorular ve Problemler

### Sentetik Organik Polimerler

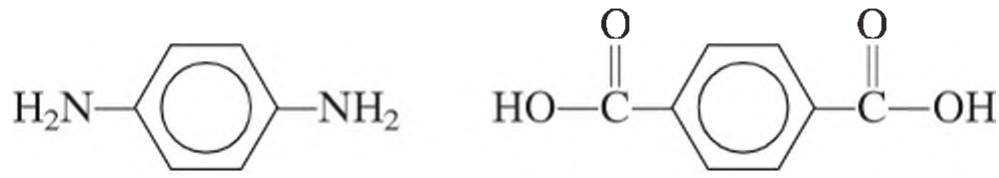
#### Tarama Soruları

- 25.1 Monomer, polimer, homopolimer, kopolimer terimlerini tanımlayınız.
- 25.2 Sentetik organik polimer içeren 10 nesneyi belirtiniz.
- 25.3  $n = 4600$  olan polietilen  $-(CH_2-CH_2)_n-$  örneğinin mol kütlelerini hesaplayınız?
- 25.4 İki temel organik polimer sentez mekanizmasını açıklayınız?
- 25.5 Natta-Ziegler katalizörleri nelerdir? Polimer sentezindeki rolleri nedir?
- 25.6 Bölüm 12'de çözeltilerin kolligatif özellikleri incelenmişti. Polimerlerin mol kütlelerinin tayininde hangi kolligatif özellikler kullanılmaya uygundur? Neden?



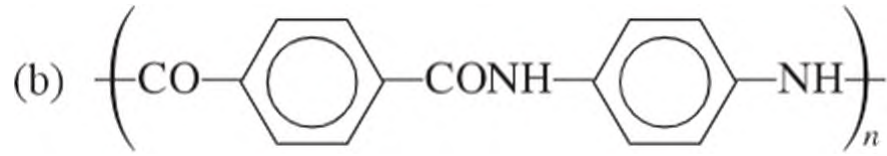
**Problemler**

- 25.7 Teflon, tetrafloretilen monomerinin radikalik zincir tepkimeleri sonucu sentezlenir. Tepkime mekanizmasını gösteriniz.
- 25.8** Vinil klorür,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ , ile 1,1-dikloretilenin,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , kopolimerleşmesi sonucu ticari Saran polimeri elde edilir. Tekrarlanan birimleri gösteren yapıyı yazınız.
- 25.9 Kevlar, kurşun-geçirmez yeleklerde kullanılan bir kopolimerdir. Aşağıdaki monomerlerin kondenzasyon polimerleşmesi sonucu elde edilir.



Zincirin birkaç monomer birimi içeren bölümünü gösteriniz. Kondenzasyon tepkimesini yazınız.

- 25.10** Polistiren oluşumunu açıklayınız.
- 25.11 Aşağıdaki tekrarlanan birimlere sahip polimerler hangi monomerlerden elde edilir?



- 25.12** Aşağıdaki tekrarlanan birimlere sahip polimerler, hangi monomerlerden elde edilir?
- (a)  $\text{-(CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{)}_n$
- (b)  $\text{-(CO—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH)}_n$

**Proteins****Tarama Soruları**

- 25.13 Amit gruplarının karakteristik özelliklerini ve protein yapısındaki önemini belirtiniz.
- 25.14 Protein içindeki  $\alpha$ -sarmal yapıyı açıklayınız.
- 25.15 Bazı proteinlerin içindeki  $\beta$ -kırık yapısını gösteriniz.
- 25.16 Yaşayan sistemlerde proteinin önemli işlevlerini belirtiniz.
- 25.17 Hemoglobin molekülünün oksijen bağlarken sergilediği işbirliği olayını kısaca açıklayınız.
- 25.18 Neden orak hücre anemisine moleküler hastalık denir?

**Problemler**

- 25.19 Glisin ve alanin amino asitlerinin tepkimesinden oluşan dipeptit yapılarını yazınız.

- 25.20** Glisin ve lisin amino asitlerinin tepkimesinden oluşan dipeptit yapılarını yazınız?
- 25.21 Poliglisin, glisin amino asiti birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan bir polimerdir. Tekrarlanan monomer birimini yazınız.
- 25.22** Aşağıda, enzim katalizli bir tepkimenin ürün oluşum hızları verilmiştir:

Sıcaklık (°C)	Ürünün Oluşum Hızı (M/s)
10	0.0025
20	0.0048
30	0.0090
35	0.0086
45	0.0012

Sıcaklığın hız üzerine etkisini tartışınız. (Hesaplama yapmaya gerek yoktur.)

**Nükleik Asitler****Tarama Soruları**

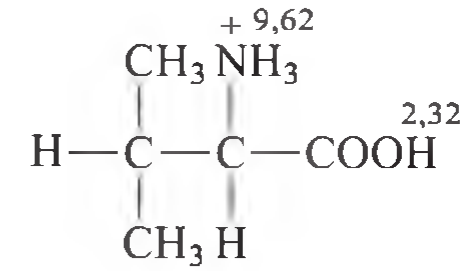
- 25.23 Bir nükleotidin yapısını tanımlayınız.
- 25.24 Riboz ve deoksiriboz arasındaki fark nedir?
- 25.25 Chargaff kuralları nelerdir?
- 25.26 Hidrojen bağının DNA'nın çift-sarmal yapısını oluşturmadaki rolünü açıklayınız.

**Ek Problemler**

- 25.27 Biyolojik sistemlerde hidrojen bağlarının önemini, protein ve nükleik asitleri örnek vererek açıklayınız.
- 25.28** Nükleik asitler düzenli bir yapıya sahip oldukları halde, protein yapıları oldukça farklıdır. Bu farkı açıklayınız.
- 25.29 Eğer tedavi edilmezse 40°C ve üzeri ateş, beyine zarar verebilir. Neden?
- 25.30** DNA molekülünün "erime noktası" çift sarmal ipliklerinin kırıldığı sıcaklıktır. Elinizde iki tane DNA örneği olsun. Bir tanesi %45 S-G baz çifti, diğeri % 64 S-G baz çifti içersin. Her iki örnekteki toplam baz sayısı eşit olduğuna göre, hangi örnekteki erime noktası daha yüksek olur? Neden?
- 25.31 Elma, armut gibi meyveler kesildiğinde, kesim yerlerinin rengi kahverengiye döner. Bu olay meyvelerde bulunan enzim katalizörleriyle gerçekleşen oksitlenme tepkimesidir. Genellikle bu kahverengilik biraz limon sıkılarak ortadan kaldırılabilir. Buradaki kimyasal olay nedir?

- 25.32** Hindi eti için, “Kırmızı et” ve “Beyaz et” seçenekleri vardır. Etlerin farklı renklere dönüşmesinin nedenini açıklayınız. (*İpucu:* Hindide aktif kaslar daha hızlı metabolizmaya sahiptir ve daha fazla oksijene ihtiyaç duyarlar.)
- 25.33 Naylon, kuvvetli asitlerle kolayca parçalanabilir. Buradaki parçalanmayı kimyasal bakımdan açıklayınız. (*İpucu:* parçalanma ile oluşan ürünler, polimerleşme tepkimesinin başlangıç maddeleridir.)
- 25.34** Bilim kurgu romanlarında ya da korku filmlerinde konu edilmesine karşın, böceklerin insanlar kadar büyümleri olanaksızdır. Neden? (*İpucu:* Böceklerin kanı hemoglobin molekülleri içermez.)
- 25.35 Lisin ve alanin ile kaç farklı tripeptit oluşabilir?
- 25.36** Kimyasal analizler, hemoglobinin ağırlıkça % 34 Fe içerdiğini göstermektedir. Hemoglobinin mümkün olan minimum mol kütlesi kaç olur? Hemoglobinin gerçek mol kütlesi minimum değerinin dört katıdır. Bu verilerden nasıl bir sonuç çıkarılabilir?
- 25.37 Polipeptit zincirinin katlanması sadece amino asit sıralamasına değil, çözücünün yapısına da bağlıdır. Su molekülleri ile polipeptit zincirindeki amino asitler arasında oluşabilecek etkileşimleri tartışınız. Su ile etkileştiğinde, su ile temasta olan hangi gruplar proteinin dış yüzeyine, hangileri iç yüzeyine yönelir?
- 25.38** Orak hücre anemisine neden olan hemoglobin moleküllerinin bir araya toplanmasından (agregasyon) hangi çeşit moleküller arası kuvvetler sorumludur? (*İpucu:* Sayfa 1074’deki Kimya İşbaşında okuma parçasına bakınız.)
- 25.39 Aşağıda verilen bileşenleri içeren nükleotit yapılarını çizin. (a) deoksiriboz ve sitozin, (b) riboz ve urasil.
- 25.40** Sıçan beyninden alınmış bir nanopeptit (9 tane amino asit içeren) hidroliz edildiğinde daha küçük peptitler oluşmuştur: Gly-Ala-Phe, Ala-Leu-Val, Gly-Ala-Leu, Phe-Glu-His, ve His-Gly-Ala. Bu nanopeptitte amino asit dizilişini, nedenlerini açıklayarak yeniden oluşturunuz. (Peptit yazma kurallarını hatırlayınız.)
- 25.41 Nötral pH’da amino asitler dipolar iyon halinde bulunur. Glisin örnek alındığında ve karboksil grubu pKa’sı 2,3 ve amonyum grubunun 9,6 olduğuna göre, pH 1,7 ve 12’deki baskın yapıyı belirleyiniz. Yantınızı Eşitlik (16.4) ile doğrulayınız.
- 25.42** Lewis Carroll’ın “Aynanın İçinden” hikayesinde Alice, aynadaki bir bardak sütü içip içemeyeceğini merak eder. Kirallik ve enzim etkisi bilgilerinize dayanarak Alice’in merakının geçerliliğini yorumlayınız.

- 25.43 Naylon sentetik ipek olarak tasarlanmıştır. (a) Bir miktar Naylon 66’nın ortalama mol kütlesi 12000 g / mol’dür. Bu örnekteki monomer birimlerinin sayısı nedir? (b) Naylon yapısının hangi kısmı polipeptit yapısına benzer? (c) İpekteki amino asitlerin çoğunu oluşturan alanin (Ala), glisin (Giy), ve serin (Ser) amino asitlerinden kaç farklı tripeptit (üç amino asitten oluşur) oluşabilir?
- 25.44** Bir proteinin bozunmasında(denatüre) entalpi değişimi 125 kJ/mol, entropi değişimi ise 397 J/K mol’dür. Proteinin istemli bozulması için minimum sıcaklığı hesaplayınız.
- 25.45 Deoksihemoglobin kristalleri oksijenle bir araya geldiklerinde parçalanırlar, ancak deksimiyoglobin kristalleri oksijenden etkilenmezler. Sebebini açıklayınız. (Miyoglobin dört alt birimin sadece birinden veya hemoglobindeki polipeptit zincirinden oluşur.)
- 25.46**  $\alpha$ -sarmal ve  $\beta$ -tabaka yapıları proteinlerde yaygındır. Onları bu rol için uygun kılan, sahip oldukları ortak özellik nedir?
- 25.47 Protein sentezinde belirli bir amino asidin seçimi, genetik kod veya DNA’daki üç bazın dizisi ile belirlenir. Sadece iki baz dizisi, proteinlerde bulunan 20 amino asitin seçimini net olarak belirleyebilecek midir? Açıklayınız.
- 25.48** Aşağıdaki tamamen protonlanmış valin amino asitini düşüncünüz:



Molekül üzerindeki sayılar  $pK_a$  değerlerini göstermektedir: (a) İki gruptan yani  $-\text{NH}_3^+$  ve  $-\text{COOH}$  gruplarından hangisi daha asidiktir? (b) Valin molekülünün pH = 1,0, pH = 7,0 ve pH = 12,0’de baskın türünü hesaplayınız. (c) Valin molekülünün izoelektrik noktasını hesaplayınız. (*İpucu:* Problem 16.137’ye bakınız.)

- 25.49 Bir dimerik proteinin oluşumunu gösteren aşağıdaki tepkime için:



25°C de  $\Delta H^\circ = 17 \text{ kJ/mol}$  ve  $\Delta S^\circ = 65 \text{ J/K mol}$ ’dür. Dimerizasyon bu sıcaklıkta istemli midir? Sıcaklık düşürülürse yorumunuz ne olur? Yorumunuz, bazı enzimlerin soğuk koşullarda neden aktivitelerini kaybettiğini açıklayabiliyor mu?

- 25.50** Mol kütlesi tayini polimer çözeltilerinin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Sayıca-ortalama mol kütlesi ( $\bar{M}_n$ ), toplam mol kütesinin ( $\sum N_i M_i$ ) moleküllerin toplam sayısına bölünmesi olarak ifade edilir.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

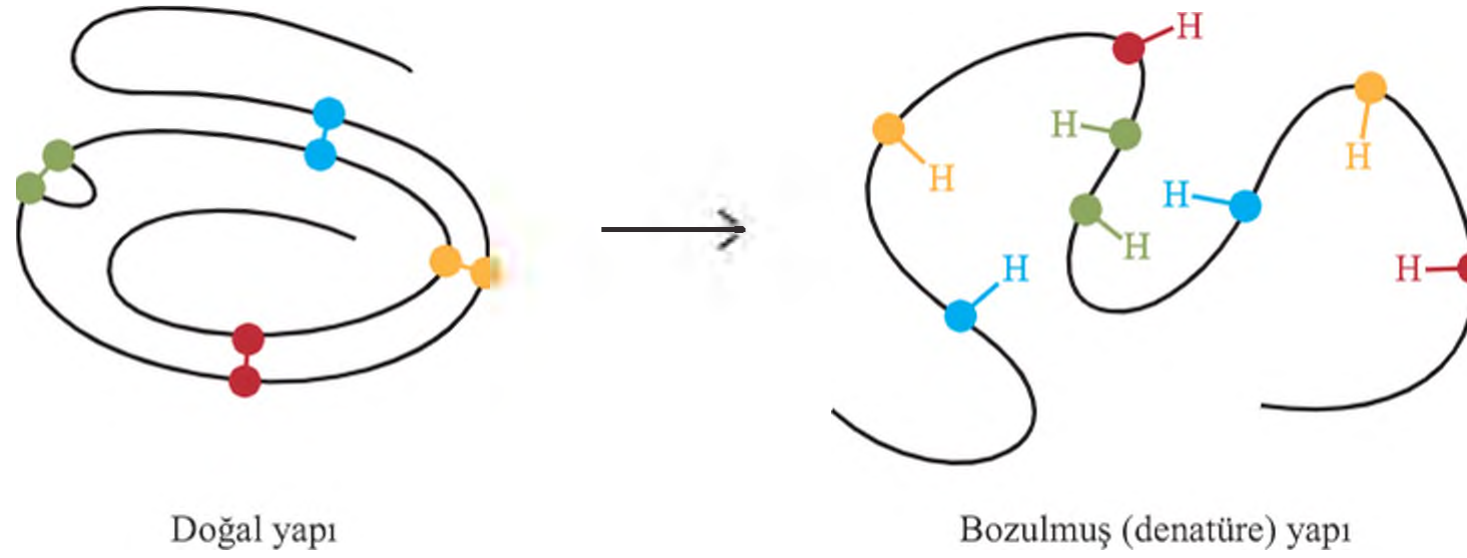


$N_i$ , mol kütlesi  $M_i$  olan moleküllerin toplam sayısıdır. Diğer önemli tanım ise ağırlıkça-ortalama mol kütlesi-  
dir ( $\bar{M}_w$ ):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

İki tanım arasındaki farklılık:  $\bar{M}_w$  moleküllerin büyüklüğünden etkilenen deneysel ölçümlere dayanır. (a) Mol kütleleri 1,0 kg/mol, 3,0 kg/mol, 4,0 kg/mol, 4,0 kg/mol ve 6,0 kg/mol olan beş molekülü içeren bir polimer çözeltisi için ( $\bar{M}_n$ ) ve ( $\bar{M}_w$ ) değerlerini hesaplayınız. (b) Tanımdaki kare ifadesinden dolayı ( $\bar{M}_w$ ) her zaman ( $\bar{M}_n$ ) den büyüktür. Ancak, eğer bütün moleküller benzer mol kütlelerine sahipse,  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$  olur. Bu durumun doğruluğunu, mol kütlesi 5 kg/mol olan dört molekül için gösteriniz. (c) Bu iki ortalama mol kütlelerinin karşılaştırılması, bize polietilen ve poli(vinil klorür) gibi sentetik polimerlerin boyut dağılımı hakkında nasıl bilgi verir, açıklayınız. (d) Miyogloblin ve sitokrom c gibi proteinler aynı ( $\bar{M}_n$ ) ve ( $\bar{M}_w$ ) değerine sahiptir, fakat hemoglobinde sahip değildir, açıklayınız.

- 25.51 Aşağıdaki şekil (sol) ribonükleaz enziminin doğal yapısını göstermektedir. Üç boyutlu protein yapısı,



amino asitler arasındaki disülfür ( $\text{—S—S—}$ ) bağlarıyla gerçekleşir (her renkli küre bir S atomunu gösterir). Belirli bazı maddeler kullanılarak bu yoğun yapı parçalanır ve disülfür bağları ( $\text{—SH}$ ) gruplarına dönüşür (okun sağ tarafında). (a) Disülfür bağının oluşumunu melezleşme ile açıklayınız (b) Çizelge 25.2'deki hangi amino asit  $\text{—SH}$  grubu içermektedir? (c) Bozunma (denatürasyon) işlemindeki  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ 'in negatif mi, pozitif mi olduğunu öngörüünüz. Eğer bozunma sıcaklıktan etkileniyorsa, sıcaklığın neden bozunmayı desteklediğini açıklayınız. (d) Sülfhidril grupları disülfür bağları oluşturmak üzere yükseltgenebilir (H atomunun uzaklaşması). Eğer tüm disülfür bağları, herhangi iki  $\text{—SH}$  grubu arasında tamamen rasgele oluşuyorsa, ana yapıyla karşılaştırıldığında tekrar oluşan protein kesri nedir? (e) Kokarca kokusu püskürtülmüş bir köpeğin kokusunu gidermenin yolu, etkilenen kısımlara hidrojen peroksit gibi bir yükseltgen çözelti sürmektir. Bu uygulamadaki kimyasal olay nedir? (İpucu: Kokarcanın koku salgısı 2-büten-1-tiyol,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SH}$ .)

***Yorumlama, Modelleme ve Tahmin***

- 25.52 Hidrojen bağlarının baz çifti başına enerjisinin 10 kJ/mol olduğunu kabul ediniz. Verilen iki komplementer DNA ipliğinden herbiri 10 baz çifti içeriyorsa, 300 K'deki çözeltide iki bağımsız ipliğin hidrojen bağlı çift sarmala oranını bulunuz. Tek bir baz çifti için oran:  $\exp(-\Delta E/RT)$  formülü ile verilmektedir. Formülde  $\Delta E$  baz çifti başına hidrojen bağının enerjisi,  $R$  gaz sabiti ve  $T$  Kelvin cinsinden sıcaklıktır.
- 25.53 Bir DNA molekülünün eksenine paralel olarak ölçülen, baz çiftleri arasındaki ortalama mesafe 3,4 Å'dır (Şekil 25.19). Bir nükleotit çiftinin ortalama mol kütlesi 650 g/mol'dür. Mol kütlesi  $5,0 \times 10^9$  g/mol olan bir DNA molekülünün uzunluğunu (cm) hesaplayınız.



## Saçlarınızı Kıvrıcık Yapabilecek Bir Öykü

**A**ntik çağlardan beri insanlar saçlarını değiştirmek için farklı yollar denemişlerdir. Bugün, kalıcı bir saç dalgası elde etmek kuaförlerde veya evde yapılabilen kolay bir işlemdir. Düz bir saçı kıvrıcık hale getirmek proteinin doğallığını bozma (denatürasyon) ve yeniden doğallastırma(renatürasyon) işleminin pratik bir uygulamasıdır.

Saçlar yün, tırnak ve boynuzlarda da mevcut olan keratin denilen özel bir protein sınıfını içermektedir. X-ışını çalışmaları keratinlerin süpersarmal oluşturmak üzere  $\alpha$ -sarmal yapısında olduğunu göstermektedir.  $\alpha$ -sarmallarını bir arada tutan disülfid bağları ( $\text{—S—S—}$ ) büyük ölçüde saçın şeklinden sorumludur. Sayfa 1085'deki şekil, kalıcı dalga oluşturmak için temel adımları göstermektedir. İşlemden önce düz saç ile başlanarak önce disülfür bağları sülfhidril gruplarına ( $\text{—SH}$ ) indirgenir.

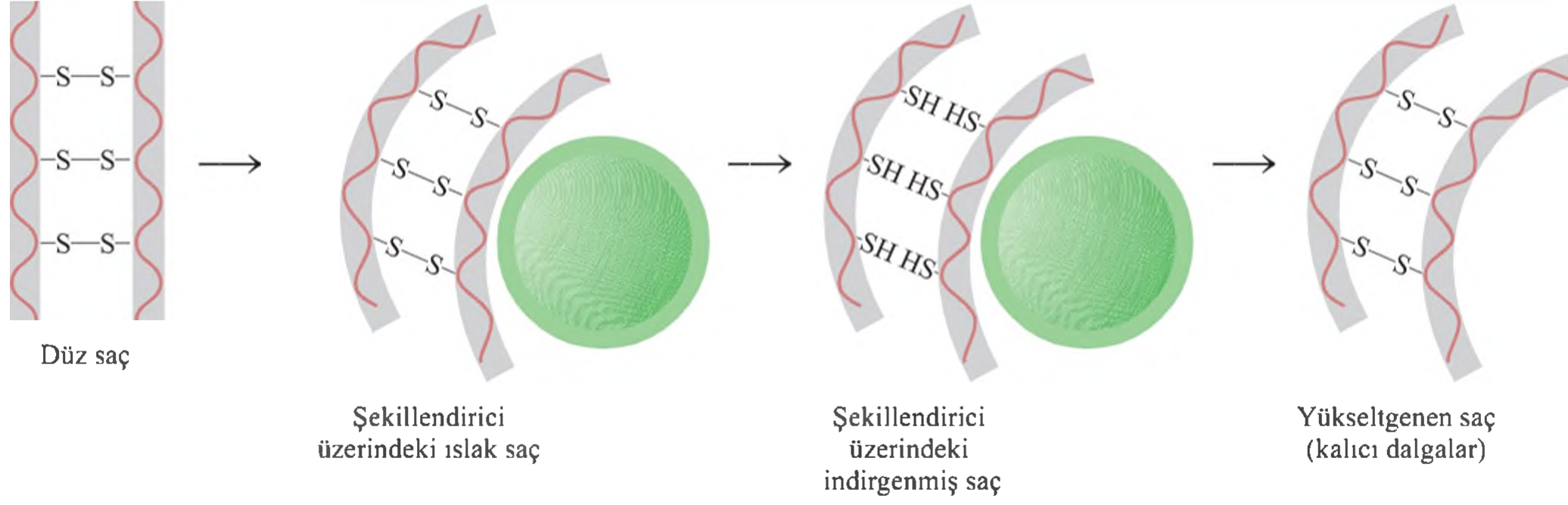


Yukarıdaki kırmızı küreler disülfür bağları ile bağlanmış olan farklı protein moleküllerini temsil eder. Tioglikolat ( $\text{HS—CH}_2\text{COO}^-$ ) ise genel bir indirgen reaktiftir. İndirgenen saç, şekillendiricilere sarılır ve istenen formdaki dalgalar oluşturulur. Daha sonra, disülfür bağlarını tekrar oluşturmak için saç bir yükseltgen madde ile muamele edilir. Sonuçta  $\text{S—S}$  bağları polipeptit zincirinin farklı pozisyonlarında tekrar oluştuğundan, yeni bir dalgalı saç modeli elde edilir.

Bu işlem keratinlerin denatürasyonunu ve renatürasyonunu içerir. Disülfür bağları renatüre proteinlerin farklı pozisyonlarında oluşmasına rağmen, saç keratinlerinin herhangi bir özel işlevi olmadığından ortada biyolojik bir sonuç yoktur. “Kalıcı” kelimesi sadece indirgen ve yükseltgen maddelerle muamele edilen saç kısmı için geçerlidir. Dalgalı saçlar, yeni çıkan ve bu kimyasal maddelerle işlem görmemiş keratinlerin, eskilerinin yerini almasına kadar devam eder.

## Kimyasal İpuçları

1.  $\text{—S—S—}$  bağındaki bağlanmayı açıklayınız.
2. S atomunun disülfür bağındaki ve sülfhidril grubundaki yükseltgenme basamakları nedir?



3. Disülfür bağlarına ek olarak,  $\alpha$ - sarmallar hidrojen bağları ile bir arada tutulur. Bu bilgiye dayanarak, saçın ıslakken neden birazcık şiştiğini açıklayınız.
4. Saç yılda yaklaşık 15 cm hızla uzar. Bir  $\alpha$  sarmalın tam turundaki dikey mesafe 5,4 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ ) olarak verildiğine göre, her saniyede kaç tur ile bükülür?
5. 1980 yılında bir İngiliz mirasçı uzun süren bir hastalıktan ölmüştür. Otopsi ölüm nedeninin arsenik zehirlenmesi olduğunu göstermiştir. Polis, mirasçıyı kocasının zehirlendiğinden şüphelenmiştir. Mirasçı ölümünden bir yıl önce kendi arkadaşlarını ziyaret etmek için Amerika'ya üç kez 1 aylık geziye çıkmıştı. Bu olayda hangi adli analizin, kocasına karşı dava açılmasında yasal otaritelere yardımcı olabileceğini tartışınız. [*İpucu:* Arsenik zehirlenmesi Bölüm 4'de (sayfa 170) "Kimyanın Gizemi" adlı okuma parçasında tartışılmıştı. Çalışmalar, 3 mg kadar az miktardaki arsenik trioksitini ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) saatler içinde kana karıştığını ve hapsedildiğini ve uzayan saç köküne kadar ilerlediğini göstermiştir. Öldüğünde mirasçının omuz hizasına kadar uzanan saçları vardı.]



# Ek 1

## Element İsimlerinin Türeyişi\*

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi <sup>†</sup>	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi <sup>‡</sup>	Adın Türeyişi
Aktinyum	Ac	89	(227)	1899	A. Debierne (Fr.)	Gr. <i>aktis</i> , demet ya da ışın
Alüminyum	Al	13	26,98	1827	F. Woehler (Ge.)	Alum. alüminyum bileşiği; L. <i>alumen</i> , den türetilmiş.buruk tat.
Amerikyum	Am	95	(243)	1944	A. Ghiorso (USA) R. A. James (USA) G. T. Seaborg (USA) S. G. Thompson (USA)	Amerika
Antimon	Sb	51	121,8	Çok eski		L. <i>antimonium</i> ( <i>anti</i> , tersi; <i>monum</i> , elle tutulabilen. Böyle isimlendirilmiştir. çünkü somut (metalik) kolayca bileşik oluşturan madde: simgesi L. <i>stibium</i> 'dan gelir.
Argon	Ar	18	39,95	1894	Lord Raleigh (GB) Sir William Ramsay (GB)	Gr. <i>argos</i> , aktif olmayan
Arsenik	As	33	74,92	1250	Albertus Magnus (Ge.)	Gr. <i>aksenikon</i> , sarı boya; L. <i>arsenicum</i> , sarı zırnık; arsenik trisülfürü ilk kez Yunanlılar boya olarak-kullanmışlardır.
Astatin	At	85	(210)	1940	D. R. Corson (USA) K. R. MacKenzie (USA) E. Segre (USA)	Gr. <i>astatos</i> , kararsız
Baryum	Ba	56	137,3	1808	Sir Humphry Davy (GB)	barit, ağır kristal Gr. <i>barys</i> 'den türetilmiş, ağır
Berkelyum	Bk	97	(247)	1950	G. T. Seaborg (USA) S. G. Thompson (USA) A. Ghiorso (USA)	Berkeley, Calif.
Berilyum	Be	4	9,012	1828	F. Woehler (Ge.) A. A. B. Bussy (Fr.)	Fr. L. <i>beryl</i> , tatlı

Kaynak: "The Elements and Derivation of Their Names and Symbols", G.P. Dinga, *Chemistry* 41 (2), 20-22 (1968). American Chemical Society, izni ile alınmıştır.

\*Bu çizelge oluşturulduğunda 103 elementin bulunduğu biliniyordu.

† Burada verilen atom kütleleri 1961'de uzlaşılan atom ağırlığı verilerine aittir. Parantez içinde verilen kütleler en kararlı veya en yaygın izotoplarına aittir.

‡ Parantez içinde verilen kısaltmaların açıklamaları: (Ar.) Arap; (Au.) Avusturyalı; (Du.) Hollandalı; (Fr.) Fransız; (Ge.) Alman; (GB) İngiliz; (Gr.) Yunan; (H.) Macar; (I.) İtalyan; (L.) Latin; (P.) Polonyalı; (R.) Rus; (Sp.) İspanyol; (Swe.) İsveçli; (USA) Amerikalı.

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi <sup>†</sup>	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi <sup>‡</sup>	Adın Türeyişi
Bizmut	Bi	83	209,0	1753	Claude Geoffroy (Fr.)	Ge. <i>bismuth</i> , muhtemelen <i>weisse masse</i> (beyaz kütle) bozununca bulunur.
Bor	B	5	10,81	1808	Sir Humphry Davy (GB) J. L. Gay-Lussac (Fr.) L. J. Thenard (Fr.)	Boraks bileşiği. Ar. <i>buraq</i> 'tan türemiş, beyaz
Brom	Br	35	79,90	1826	A. J. Balard (Fr.)	Gr. <i>bromos</i> , kötü koku
Kadmiyum	Cd	48	112,4	1817	Fr. Stromeyer (Ge.)	Gr. <i>kadmia</i> , yeryüzü: L. <i>cadmia</i> , kalamın. (kalamın ile birlikte bulunur)
Kalsiyum	Ca	20	40,08	1808	Sir Humphry Davy (GB)	L. <i>calx</i> , kireç
Kaliforniyum	Cf	98	(249)	1950	G. T. Seaborg (USA) S. G. Thompson (USA) A. Ghiorso (USA) K. Street, Jr. (USA)	California
Karbon	C	6	12,01	Çok eski		L. <i>carbo</i> , kömür
Seryum	Ce	58	140,1	1803	J. J. Berzelius (Swe.) William Hisinger (Swe.) M. H. Klaproth (Ge.)	Asteroid Ceres: bereket Tanrıçası
Sezyum	Cs	55	132,9	1860	R. Bunsen (Ge.) G. R. Kirchhoff (Ge.)	L. <i>caesium</i> , mavi (Sezyum mavi renkteki spektral çizgileri ile keşfedildi)
Klor	Cl	17	35,45	1774	K. W. Scheele (Swe.)	Gr. <i>chloros</i> , açık yeşil
Krom	Cr	24	52,00	1797	L. N. Vauquelin (Fr.)	Gr. <i>chroma</i> , renk (pigmentlerde kullanılmıştır)
Kobalt	Co	27	58,93	1735	G. Brandt (Ge.)	Ge. <i>kobold</i> , cin (cevher, beklenen bakır metalinin yerine kobalt vermiş, bu cinlere atfedilmiştir)
Bakır	Cu	29	63,55	Çok eski		L. <i>cuprum</i> , bakır. <i>cyprium</i> isminden türetilmiştir. Bakırın kaynağı Kıbrıs adası olduğundan bu isim verilmiştir.
Küriyum	Cm	96	(247)	1944	G. T. Seaborg (USA) R. A. James (USA) A. Ghiorso (USA)	Pierre ve Marie Curie
Disprosiyum	Dy	66	162,5	1886	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	Gr. <i>dysprositos</i> , eldesi zor
Aynştaynyum	Es	99	(254)	1952	A. Ghiorso (USA)	Albert Einstein
Erbiyum	Er	68	167,3	1843	C. G. Mosander (Swe.)	Ytterby, İsveç. birçok nadir toprak metalinin keşfedildiği yer.
Europiyum	Eu	63	152,0	1896	E. Demarcay (Fr.)	Avrupa

(Devamı)



Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi <sup>†</sup>	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi <sup>‡</sup>	Adın Türeyişi
Ferminyum	Fm	100	(253)	1953	A. Ghiorso (USA)	Enrico Fermi
Flor	F	9	19,00	1886	H. Moissan (Fr.)	Mineral florit. L. <i>fluere</i> , akış (çünkü florit, eritken olarak kullanılır.)
Fransiyum	Fr	87	(223)	1939	Marguerite Perey (Fr.)	Fransa
Gadolinyum	Gd	64	157,3	1880	J. C. Marignac (Fr.)	Johan Gadolin, Finli nadir toprak metali kimyacı
Galyum	Ga	31	69,72	1875	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	L. <i>Gallia</i> , Fransa
Germanyum	Ge	32	72,59	1886	Clemens Winkler (Ge.)	L. <i>Germania</i> , Almanya
Altın	Au	79	197,0	Çok eski		L. <i>aurum</i> , Parlayan şafak.
Hafniyum	Hf	72	178,5	1923	D. Coster (Du.) G. von Hevesey (H.)	L. <i>Hafnia</i> , Kopenhag
Helyum	He	2	4,003	1868	P. Janssen (spectr) (Fr.) Sir William Ramsay (izole etti) (GB)	Gr. <i>helios</i> , Güneş (ilk kez güneş spektrumunda belirlenmiştir.)
Holmiyum	Ho	67	164,9	1879	P. T. Cleve (Swe.)	L. <i>Holmia</i> , Stockholm
Hidrojen	H	1	1,008	1766	Sir Henry Cavendish (GB)	Gr. <i>hydro</i> , su: <i>genes</i> , oluşturan (oksijen ile yandığında su oluşturur)
İndiyum	In	49	114,8	1863	F. Reich (Ge.) T. Richter (Ge.)	İndigo, spektrumunda İndigo mavi çizgiler bulunur.
İyot	I	53	126,9	1811	B. Courtois (Fr.)	Gr. <i>iodes</i> , mor
İridyum	Ir	77	192,2	1803	S. Tennant (GB)	L. <i>iris</i> , gökkuşağı
Demir	Fe	26	55,85	Çok eski		L. <i>ferrum</i> , demir
Kripton	Kr	36	83,80	1898	Sir William Ramsay (GB) M. W. Travers (GB)	Gr. <i>kryptos</i> , gizli, saklı
Lantan	La	57	138,9	1839	C. G. Mosander (Swe.)	Gr. <i>lanthanein</i> , gizlenmiş
Lavrensiyum	Lr	103	(257)	1961	A. Ghiorso (USA) T. Sikkeland (USA) A. E. Larsh (USA) R. M. Latimer (USA)	E. O. Lawrence (USA), siklotronun mucidi
Kurşun	Pb	82	207,2	Çok eski		Singesi, L. <i>plumbum</i> , Kurşun. ağır anlamında.
Lityum	Li	3	6,941	1817	A. Arfvedson (Swe.)	Gr. <i>lithos</i> , kaya (kayalarda oluştuğundan)
Lütesyum	Lu	71	175,0	1907	G. Urbain (Fr.) C. A. von Welsbach (Au.)	<i>Lutetia</i> , Paris'in eski adıdır.
Magnezyum	Mg	12	24,31	1808	Sir Humphry Davy (GB)	<i>Magnesia</i> , Teselya'da bir bölge; Simgesinin L. <i>magnesia</i> isminden türetildiği düşünülüyor.
Mangan	Mn	25	54,94	1774	J. G. Gahn (Swe.)	L. <i>magnes</i> , mıknatıs

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi <sup>†</sup>	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi <sup>‡</sup>	Adın Türeyişi
Mendelevyum	Md	101	(256)	1955	A. Ghiorso (USA) G. R. Choppin (USA) G. T. Seaborg (USA) B. G. Harvey (USA) S. G. Thompson (USA)	Mendeleev, Periyodik çizelgeyi hazırlayan ve keşfedilmemiş elementlerin özelliklerini önceden belirleyen Rus kimyacı
Cıva	Hg	80	200.6	Çok eski		Simgesi, L. <i>hydrargyrum</i> 'dan, sıvı gümüş
Molibden	Mo	42	95.94	1778	G. W. Scheele (Swe.)	Gr. <i>molybdos</i> , kurşun
Neodimyum	Nd	60	144.2	1885	C. A. von Welsbach (Au.)	Gr. <i>neos</i> , yeni; <i>didymos</i> , ikiz
Neon	Ne	10	20.18	1898	Sir William Ramsay (GB) M. W. Travers (GB)	Gr. <i>neos</i> , yeni
Neptünyum	Np	93	(237)	1940	E. M. McMillan (USA) P. H. Abelson (USA)	Neptün gezegeni
Nikel	Ni	28	58.69	1751	A. F. Cronstedt (Swe.)	Swe. <i>kopparmäskel</i> , yalancı bakır; Ge. <i>nickel</i> , nikel filizlerinden bakırı ayırmaya engel olan şeytana atfedilmiştir.
Niyobyum	Nb	41	92.91	1801	Charles Hatchett (GB)	Gr. <i>Niobe</i> , Tantalus'un kızı (niobium 1884'de kadar Tantalum ile özdeş kabul edilmiştir; sonra Tantalus olarak adlandırılmıştır).
Azot	N	7	14.01	1772	Daniel Rutherford (GB)	Fr. <i>nitrogene</i> , L. <i>nitrum</i> , doğal soda, veya Gr. <i>nitron</i> , 'dan, doğal soda, türetilmiştir. Gr. <i>Genes</i> , oluşturur.
Nobelyum	No	102	(253)	1958	A. Ghiorso (USA) T. Sikkeland (USA) J. R. Walton (USA) G. T. Seaborg (USA)	Alfred Nobel
Osmiyum	Os	76	190.2	1803	S. Tennant (GB)	Gr. <i>osme</i> , koku
Oksijen	O	8	16.00	1774	Joseph Priestley (GB) C. W. Scheele (Swe.)	Fr. <i>oxygene</i> , asit üreticisi Gr. <i>oxy</i> , asit. asit ve L. <i>genes</i> , oluşturan. Bir zamanlar bütün asitlerin bir parçası olduğu düşünülüyordu.
Palladyum	Pd	46	106.4	1803	W. H. Wollaston (GB)	Göktaşı Pallas.
Fosfor	P	15	30.97	1669	H. Brandt (Ge.)	Gr. <i>phosphoros</i> , ışık yatağı
Platin	Pt	78	195.1	1735 1741	A. de Ulloa (Sp.) Charles Wood (GB)	Sp. <i>platina</i> , gümüş.

(Devamı)



Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi <sup>†</sup>	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi <sup>‡</sup>	Adın Türeyişi
Plutonyum	Pu	94	(242)	1940	G. T. Seaborg (USA) E. M. McMillan (USA) J. W. Kennedy (USA) A. C. Wahl (USA)	Pluto Gezegeni
Polonyum	Po	84	(210)	1898	Marie Curie (P.)	Polonya
Potasyum	K	19	39,10	1807	Sir Humphry Davy (GB)	Singesi. L. <i>kalium</i> , potas
Praseodimyum	Pr	59	140,9	1885	C. A. von Welsbach (Au.)	Gr. <i>prasios</i> , yeşil; <i>didymos</i> , ikiz
Prometyum	Pm	61	(147)	1945	J. A. Marinsky (USA) L. E. Glendenin (USA) C. D. Coryell (USA)	Gr. mitolojide, <i>Prometheus</i> , cennetten ateş çalan Yunan Titan
Protaktinyum	Pa	91	(231)	1917	O. Hahn (Ge.) L. Meitner (Au.)	Gr. <i>protos</i> , ilk; <i>actinium</i> (çünkü aktinyuma parçalanır)
Radyum	Ra	88	(226)	1898	Pierre and Marie Curie (Fr., P.)	L. <i>radius</i> , ışın
Radon	Rn	86	(222)	1900	F. E. Dorn (Ge.)	Radyumdan türetilmiştir
Renyum	Re	75	186,2	1925	W. Noddack (Ge.) I. Tacke (Ge.) Otto Berg (Ge.)	L. <i>Rhenus</i> , Ren nehri
Rodyum	Rh	45	102,9	1804	W. H. Wollaston (GB)	Gr. <i>rhodon</i> , gül (bazı tuzları gül renklidir)
Rubidyum	Rb	37	85,47	1861	R. W. Bunsen (Ge.) G. Kirchhoff (Ge.)	L. <i>rubidus</i> , koyu kırmızı (spektroskopik olarak bulunmuş, spektrumunda kırmızı çizgiler göstermiştir)
Rutenyum	Ru	44	101,1	1844	K. K. Klaus (R.)	L. <i>Ruthenia</i> , Rusya
Samaryum	Sm	62	150,4	1879	Lecoq de Boisbaudran (Fr.)	Samarskite, Samarski'ye itafen. (Rus mühendis)
Skandiyum	Sc	21	44,96	1879	L. F. Nilson (Swe.)	İskandinavya
Selenyum	Se	34	78,96	1817	J. J. Berzelius (Swe.)	Gr. <i>selene</i> , ay. (dünya anlamında, tellüre benzediği için)
Silisyum	Si	14	28,09	1824	J. J. Berzelius (Swe.)	L. <i>silex</i> , <i>silicis</i> , çakmaktaşı
Gümüş	Ag	47	107,9	Çok eski		Singesi L. <i>argentum</i> dan gelmiştir, gümüş
Sodyum	Na	11	22,99	1807	Sir Humphry Davy (GB)	L. <i>sodanum</i> , baş ağrısı için; singesi L. <i>natrium</i> 'dan gelmiştir, soda
Stronsiyum	Sr	38	87,62	1808	Sir Humphry Davy (GB)	Strontian, İskoçya. ismi strontionit mineralinden türetilmiştir.

(Devamı)

Element	Simge	Atom No.	Atom Kütlesi <sup>†</sup>	Keşif Tarihi	Keşfeden ve Ülkesi <sup>‡</sup>	Adın Türeyişi
Kükürt	S	16	32.07	Ancient		L. <i>sulphurum</i> (Sanskritçe, <i>sulvere</i> )
Tantal	Ta	73	180.9	1802	A. G. Ekeberg (Swe.)	Gr. mythology, <i>Tantalus</i> , izole edilmesi zor
Teknesyum	Tc	43	(99)	1937	C. Perrier (I.)	Gr. <i>techmetos</i> , yapay (ilk yapay elementtir)
Tellür	Te	52	127.6	1782	F. J. Müller (Au.)	L. <i>tellus</i> , yeryüzü
Terbiyum	Tb	65	158.9	1843	C. G. Mosander (Swe.)	Ytterby, İsveç
Talyum	Tl	81	204.4	1861	Sir William Crookes (GB)	Gr. <i>thallos</i> , bitki filizinden (spektrumundan parlak yeşil verir)
Toryum	Th	90	232.0	1828	J. J. Berzelius (Swe.)	Torit minerali, <i>Thor</i> 'dan türetilmiştir, savaş İskandinav tanrısı
Tulyum	Tm	69	168.9	1879	P. T. Cleve (Swe.)	<i>Thule</i> , İskandinavya'nın eski ismi
Kalay	Sn	50	118.7	Ancient		L. <i>stannum</i> , kalay
Titanyum	Ti	22	47.88	1791	W. Gregor (GB)	Gr. dev, Titanlar, L. <i>titans</i> , dev tanrılar
Tungsten	W	74	183.9	1783	J. J. and F. de Elhuyar (Sp.)	Swe. <i>tungsten</i> , ağır kaya: simgesi; wolframit, mineral
Uranyum	U	92	238.0	1789 1841	M. H. Klaproth (Ge.) E. M. Peligot (Fr.)	Uranus gezegeni
Vanadyum	V	23	50.94	1801 1830	A. M. del Rio (Sp.) N. G. Sefstrom (Swe.)	<i>Vanadis</i> , İsveç aşk ve güzellik tanrıçası
Ksenon	Xe	54	131.3	1898	Sir William Ramsay (GB) M. W. Travers (GB)	Gr. <i>xenos</i> , yabancı
İterbiyum	Yb	70	173.0	1907	G. Urbain (Fr.)	Ytterby, İsveç
İtriyum	Y	39	88.91	1843	C. G. Mosander (Swe.)	Ytterby, İsveç
Çinko	Zn	30	65.39	1746	A. S. Marggraf (Ge.)	Ge. <i>zink</i> , kökeni belli değil
Zirkonyum	Zr	40	91.22	1789	M. H. Klaproth (Ge.)	Zircon maddesinde bulunmuştur, Ar. <i>zargum</i> 'dan türetilmiştir. altın renkli.



## Gaz Sabiti Birimleri

Bu ekte, gaz sabiti ( $R$ ) biriminin  $J/K \cdot \text{mol}$  cinsinden nasıl ifade edilebileceğini göreceğiz. Birinci basamağımız atm ve pascal arasında bir ilişki kurmak olacaktır.

$$\begin{aligned} \text{basınc} &= \frac{\text{kuvvet}}{\text{alan}} \\ &= \frac{\text{kütle} \times \text{ivme}}{\text{alan}} \\ &= \frac{\text{hacim} \times \text{yoğunluk} \times \text{ivme}}{\text{alan}} \\ &= \text{uzunluk} \times \text{yoğunluk} \times \text{ivme} \end{aligned}$$

Tanım olarak, standart atmosfer, yerçekimi ivmesinin  $980.665 \text{ cm/s}^2$  olduğu bir yerde, yoğunluğu  $13.5951 \text{ g/cm}^3$  olan cıva dolu  $76 \text{ cm}$  yüksekliğindeki kolonun uyguladığı basınçtır. Ancak; basıncı  $\text{N/m}^2$  türünden ifade etmek için

$$\begin{aligned} \text{cıvanın yoğunluğu} &= 1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3 \\ \text{yerçekimi ivmesi} &= 9.80665 \text{ m/s}^2 \end{aligned}$$

Standart atmosfer şöyle verilir:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= (0.76 \text{ m Hg})(1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9.80665 \text{ m/s}^2) \\ &= 101325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2 \\ &= 101325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101325 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Bölüm 5.4'de gaz sabiti  $R$ 'nin  $0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$  şeklinde verildiğini gördük. Çevirme faktörlerini kullanarak

$$\begin{aligned} 1 \text{ L} &= 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ atm} &= 101325 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

Bu eşitlikler yardımı ile

$$\begin{aligned} R &= \left( 0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \right) \left( \frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{101,325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} \right) \\ &= 8.314 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \\ &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} 1 \text{ L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101.325 \text{ N/m}^2) \\ &= 101.3 \text{ N m} \\ &= 101.3 \text{ J} \end{aligned}$$

## 1 atm ve 25°C'de Termodinamik Veriler\*

Inorganik Maddeler			
Madde	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
Ag(k)	0	0	42,7
Ag <sup>+</sup> (suda)	105,9	77,1	73,9
AgCl(k)	-127,0	-109,7	96,1
AgBr(k)	-99,5	-95,9	107,1
AgI(k)	-62,4	-66,3	114,2
AgNO <sub>3</sub> (k)	-123,1	-32,2	140,9
Al(k)	0	0	28,3
Al <sup>3+</sup> (suda)	-524,7	-481,2	-313,38
AlCl <sub>3</sub> (k)	-705,6	-630,0	109,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)	-1669,8	-1576,4	50,99
As(k)	0	0	35,15
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (suda)	-870,3	-635,97	-144,77
AsH <sub>3</sub> (g)	171,5		
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (k)	-900,4		
Au(k)	0	0	47,7
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)	80,8	163,2	125,5
AuCl(k)	-35,2		
AuCl <sub>3</sub> (k)	-118,4		
B(k)	0	0	6,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)	-1263,6	-1184,1	54,0
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (k)	-1087,9	-963,16	89,58
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (suda)	-1067,8	-963,3	159,8
Ba(k)	0	0	66,9
Ba <sup>2+</sup> (suda)	-538,4	-560,66	12,55
BaO(k)	-558,2	-528,4	70,3
BaCl <sub>2</sub> (k)	-860,1	-810,66	125,5
BaSO <sub>4</sub> (k)	-1464,4	-1353,1	132,2
BaCO <sub>3</sub> (k)	-1218,8	-1138,9	112,1
Be(k)	0	0	9,5
BeO(k)	-610,9	-581,58	14,1
Br <sub>2</sub> (s)	0	0	152,3
Br <sub>2</sub> (g)	30,91	3,11	245,3
Br <sub>2</sub> (suda)	-120,9	-102,8	80,7
HBr(g)	-36,2	-53,2	198,48
C(grafit)	0	0	5,69
C(elmas)	1,90	2,87	2,4
CO(g)	-110,5	-137,3	197,9
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	-394,4	213,6
CO <sub>2</sub> (suda)	-412,9	-386,2	121,3

\*İyonlar için  $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ ,  $\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$  ve  $S^{\circ}$  değerleri,  $\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}[\text{H}^{+}(\text{suda})] = 0$ ,  $\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}[\text{H}^{+}(\text{suda})] = 0$  ve  $S^{\circ}[\text{H}^{+}(\text{suda})] = 0$ , referans alınarak düzenlenmiştir (Bakınız s.784).

(Devamı)



Madde	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
$\text{CO}_3^{2-}(\text{suda})$	-676,3	-528,1	-53,1
$\text{HCO}_3(\text{suda})$	-691,1	-587,1	94,98
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{suda})$	-699,7	-623,2	187,4
$\text{CS}_2(\text{g})$	115,3	65,1	237,8
$\text{CS}_2(\text{s})$	87,3	63,6	151,0
$\text{HCN}(\text{suda})$	105,4	112,1	128,9
$\text{CN}^-(\text{suda})$	151,0	165,69	117,99
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{k})$	-333,19	-197,15	104,6
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{suda})$	-319,2	-203,84	173,85
$\text{Ca}(\text{k})$	0	0	41,6
$\text{Ca}^{2+}(\text{suda})$	-542,96	-553,0	-55,2
$\text{CaO}(\text{k})$	-635,6	-604,2	39,8
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{k})$	-986,6	-896,8	83,4
$\text{CaF}_2(\text{k})$	-1214,6	-1161,9	68,87
$\text{CaCl}_2(\text{k})$	-794,96	-750,19	113,8
$\text{CaSO}_4(\text{k})$	-1432,69	-1320,3	106,69
$\text{CaCO}_3(\text{k})$	-1206,9	-1128,8	92,9
$\text{Cd}(\text{k})$	0	0	51,46
$\text{Cd}^{2+}(\text{suda})$	-72,38	-77,7	-61,09
$\text{CdO}(\text{k})$	-254,6	-225,06	54,8
$\text{CdCl}_2(\text{k})$	-389,1	-342,59	118,4
$\text{CdSO}_4(\text{k})$	-926,17	-820,2	137,2
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	0	223,0
$\text{Cl}(\text{suda})$	-167,2	-131,2	56,5
$\text{HCl}(\text{g})$	-92,3	-95,27	187,0
$\text{Co}(\text{k})$	0	0	28,45
$\text{Co}^{2+}(\text{suda})$	-67,36	-51,46	155,2
$\text{CoO}(\text{k})$	-239,3	-213,38	43,9
$\text{Cr}(\text{k})$	0	0	23,77
$\text{Cr}^{2+}(\text{suda})$	-138,9		
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{k})$	-1128,4	-1046,8	81,17
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{suda})$	-863,16	-706,26	38,49
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{suda})$	-1460,6	-1257,29	213,8
$\text{Cs}(\text{k})$	0	0	82,8
$\text{Cs}(\text{suda})$	-247,69	-282,0	133,05
$\text{Cu}(\text{k})$	0	0	33,3
$\text{Cu}^+(\text{suda})$	51,88	50,2	-26,4
$\text{Cu}^{2+}(\text{suda})$	64,39	64,98	-99,6
$\text{CuO}(\text{k})$	-155,2	-127,2	43,5
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{k})$	-166,69	-146,36	100,8
$\text{CuCl}(\text{k})$	-134,7	-118,8	91,6
$\text{CuCl}_2(\text{k})$	-205,85	?	?
$\text{CuS}(\text{k})$	-48,5	-49,0	66,5
$\text{CuSO}_4(\text{k})$	-769,86	-661,9	113,39
$\text{F}_2(\text{g})$	0	0	203,34
$\text{F}^-(\text{suda})$	-329,1	-276,48	-9,6
$\text{HF}(\text{g})$	-271,6	-270,7	173,5
$\text{Fe}(\text{k})$	0	0	27,2

(Devamı)

Madde	$\Delta H_{\text{el}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{el}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
$\text{Fe}^{2+}(\text{suda})$	-87,86	-84,9	-113,39
$\text{Fe}^{3+}(\text{suda})$	-47,7	-10,5	-293,3
$\text{FeCl}_3(k)$	-400	-334	142,3
$\text{FeO}(k)$	-272,0	-255,2	60,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3(k)$	-822,2	-741,0	90,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2(k)$	-568,19	-483,55	79,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3(k)$	-824,25	?	?
$\text{H}(g)$	218,2	203,2	114,6
$\text{H}_2(g)$	0	0	131,0
$\text{H}^+(\text{suda})$	0	0	0
$\text{OH}^-(\text{suda})$	-229,94	-157,30	-10,5
$\text{H}_2\text{O}(s)$	-285,8	-237,2	69,9
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241,8	-228,6	188,7
$\text{H}_2\text{O}_2(s)$	-187,6	-118,1	?
$\text{Hg}(s)$	0	0	77,4
$\text{Hg}^{2+}(\text{suda})$		-164,38	
$\text{HgO}(k)$	-90,7	-58,5	72,0
$\text{HgCl}_2(k)$	-230,1		
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(k)$	-264,9	-210,66	196,2
$\text{HgS}(k)$	-58,16	-48,8	77,8
$\text{HgSO}_4(k)$	-704,17		
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(k)$	-741,99	-623,92	200,75
$\text{I}_2(k)$	0	0	116,7
$\text{I}_2(g)$	62,25	19,37	260,6
$\text{I}(g)$	106,6	70,16	180,7
$\text{I}^-(\text{suda})$	-55,9	-51,67	109,37
$\text{HI}(g)$	25,9	1,30	206,3
$\text{K}(k)$	0	0	63,6
$\text{K}^+(\text{suda})$	-251,2	-282,28	102,5
$\text{KOH}(k)$	-425,85		
$\text{KCl}(k)$	-435,87	-408,3	82,68
$\text{KClO}_3(k)$	-391,20	-289,9	142,97
$\text{KClO}_4(k)$	-433,46	-304,18	151,0
$\text{KBr}(k)$	-392,17	-379,2	96,4
$\text{KI}(k)$	-327,65	-322,29	104,35
$\text{KNO}_3(k)$	-492,7	-393,1	132,9
$\text{Li}(k)$	0	0	28,0
$\text{Li}^+(\text{suda})$	-278,46	-293,8	14,2
$\text{Li}_2\text{O}(k)$	-595,8	?	?
$\text{LiOH}(k)$	-487,2	-443,9	50,2
$\text{Mg}(k)$	0	0	32,5
$\text{Mg}^{2+}(\text{suda})$	-461,96	-456,0	-117,99
$\text{MgO}(k)$	-601,8	-569,6	26,78
$\text{Mg}(\text{OH})_2(k)$	-924,66	-833,75	63,1
$\text{MgCl}_2(k)$	-641,8	-592,3	89,5
$\text{MgSO}_4(k)$	-1278,2	-1173,6	91,6
$\text{MgCO}_3(k)$	-1112,9	-1029,3	65,69
$\text{Mn}(k)$	0	0	31,76

(Devamı)



Madde	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
Mn <sup>2+</sup> (suda)	-218,8	-223,4	-83,68
MnO <sub>2</sub> (k)	-520,9	-466,1	53,1
N <sub>2</sub> (g)	0	0	191,5
N <sub>3</sub> <sup>-</sup> (suda)	245,18	?	?
NH <sub>3</sub> (g)	-46,3	-16,6	193,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (suda)	-132,80	-79,5	112,8
NH <sub>4</sub> Cl(k)	-315,39	-203,89	94,56
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (k)	-365,6	-184,0	151
NH <sub>3</sub> (suda)	-80,3	-26,5	111,3
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (k)	50,4		
NO(g)	90,4	86,7	210,6
NO <sub>2</sub> (g)	33,85	51,8	240,46
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,66	98,29	304,3
N <sub>2</sub> O(g)	81,56	103,6	219,99
HNO <sub>2</sub> (suda)	-118,8	-53,6	
HNO <sub>3</sub> (s)	-173,2	-79,9	155,6
NO <sup>3-</sup> (suda)	-206,57	-110,5	146,4
Na(k)	0	0	51,05
Na <sup>+</sup> (suda)	-239,66	-261,87	60,25
Na <sub>2</sub> O(k)	-415,9	-376,56	72,8
NaCl(k)	-411,0	-384,0	72,38
NaI(k)	-288,0		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (k)	-1384,49	-1266,8	149,49
NaNO <sub>3</sub> (k)	-466,68	-365,89	116,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (k)	-1130,9	-1047,67	135,98
NaHCO <sub>3</sub> (k)	-947,68	-851,86	102,09
Ni(k)	0	0	30,1
Ni <sup>2+</sup> (suda)	-64,0	-46,4	-159,4
NiO(k)	-244,35	-216,3	38,58
Ni(OH) <sub>2</sub> (k)	-538,06	-453,1	79,5
O(g)	249,4	230,1	160,95
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205,0
O <sub>3</sub> (suda)	-12,09	16,3	110,88
O <sub>3</sub> (g)	142,2	163,4	237,6
P(beyaz)	0	0	44,0
P(kırmızı)	-18,4	13,8	29,3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (suda)	-1284,07	-1025,59	-217,57
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (k)	-3012,48		
PH <sub>3</sub> (g)	9,25	18,2	210,0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (suda)	-1298,7	-1094,1	-35,98
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (suda)	-1302,48	-1135,1	89,1
Pb(k)	0	0	64,89
Pb <sup>2+</sup> (suda)	1,6	-24,3	21,3
PbO(k)	-217,86	-188,49	69,45
PbO <sub>2</sub> (k)	-276,65	-218,99	76,57
PbCl <sub>2</sub> (k)	-359,2	-313,97	136,4
PbS(k)	-94,3	-92,68	91,2
PbSO <sub>4</sub> (k)	-918,4	-811,2	147,28

(Devamı)

Madde	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
Pt(k)	0	0	41,84
PtCl <sub>4</sub> <sup>2</sup> (suda)	-516,3	-384,5	175,7
Rb(k)	0	0	69,45
Rb <sup>1</sup> (suda)	-246,4	-282,2	124,27
S(rombik)	0	0	31,88
S(monoklinik)	0,30	0,10	32,55
SO <sub>2</sub> (g)	-296,4	-300,4	248,5
SO <sub>3</sub> (g)	-395,2	-370,4	256,2
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (suda)	-624,25	-497,06	43,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (suda)	-907,5	-741,99	17,15
H <sub>2</sub> S(g)	-20,15	33,0	205,64
HSO <sub>3</sub> (suda)	-627,98	-527,3	132,38
HSO <sub>4</sub> (suda)	-885,75	-752,87	126,86
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-811,3	?	?
SF <sub>6</sub> (g)	-1096,2	?	?
Si(k)	0	0	18,70
SiO <sub>2</sub> (k)	-859,3	-805,0	41,84
Sr(k)	0	0	54,39
Sr <sup>21</sup> (suda)	-545,5	-557,3	-39,33
SrCl <sub>2</sub> (k)	-828,4	-781,15	117,15
SrSO <sub>4</sub> (k)	-1444,74	-1334,28	121,75
SrCO <sub>3</sub> (k)	-1218,38	-1137,6	97,07
Zn(k)	0	0	41,6
Zn <sup>21</sup> (suda)	-152,4	-147,2	-106,48
ZnO(k)	-348,0	-318,2	43,9
ZnCl <sub>2</sub> (k)	-415,89	-369,26	108,37
ZnS(k)	-202,9	-198,3	57,7
ZnSO <sub>4</sub> (k)	-978,6	-871,6	124,7

### Organik Maddeler

Madde	Formül	$\Delta H_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ol}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
Asitik asit(s)	CH <sub>3</sub> COOH	-484,2	-389,45	159,8
Asetaldehit(g)	CH <sub>3</sub> CHO	-166,35	-139,08	264,2
Aseton(s)	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-246,8	-153,55	198,7
Asetilen(g)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226,6	209,2	200,8
Benzen(s)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	49,04	124,5	172,8
Bütan(g)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-124,7	-15,7	310,0
Etanol(s)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-276,98	-174,18	161,0
Etanol(g)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-235,1	-168,5	282,7
Etan(g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84,7	-32,89	229,5
Etilen(g)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,3	68,1	219,5
Formik asit(s)	HCOOH	-409,2	-346,0	129,0
Glukoz(k)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1274,5	-910,56	212,1
Metan(g)	CH <sub>4</sub>	-74,85	-50,8	186,2
Metanol(s)	CH <sub>3</sub> OH	-238,7	-166,3	126,8
Propan(g)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103,9	-23,5	269,9
Sakkaroz(k)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-2221,7	-1544,3	360,2



# Matematiksel İşlemler

## Logaritmalar

### On Tabanına Göre Logaritmalar

Bölüm 1’de tartışılan logaritma kavramı üstel fonksiyon kavramının bir uzantısıdır. Genel olarak veya *10-taban*, herhangi bir sayının logaritması 10 üzerine gelmesi gereken kuvvetidir. Aşağıda bu ilişki görülmektedir.

Logaritma	Üs
$\log 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0,1$
$\log 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0,01$

Her iki durumda da sayının logaritması *irdeleme* yoluyla elde edilir.

Sayıların logaritmaları üsleri olduğundan, üslerle aynı özelliklere sahiptir. Bu yüzden:

Logaritma	Üs
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$	$\frac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

Buna ilaveten,  $\log A^n = n \log A$ .

Şimdi  $6,7 \times 10^{-4}$  sayısının on tabanına göre logaritmasını bulmak istediğimizi varsayalım. Bir çok elektronik hesap makinelerinde, önce sayı girilir sonra log tuşuna basılır. Bu işlem bize

$$\log 6,7 \times 10^{-4} = -3,17$$

değerini verir.

Sonuca dikkat ederseniz virgülden *sonraki* basamak sayısı orijinal sayıdaki anlamlı rakam sayısı kadardır. Orijinal sayı iki anlamlı rakama sahiptir ve -3,17 sayısındaki “17” bize logaritmanın iki anlamlı rakama sahip olduğunu göstermektedir. 3,17’deki 3 sadece  $6,7 \times 10^{-4}$  sayısında virgülün yerini belirler. Diğer örnekler:

Sayı	Logaritma
62	1,79
0,872	-0,0595
$1,0 \times 10^{-7}$	-,00

Bazen (pH hesaplamalarında olduğu gibi) logaritması bilinen bir sayının kendisini elde etmek önemlidir. Bu işlem antilogaritma alma olarak bilinir; basitçe bu işlem bir sayının logaritmasının tersini almaktır. Bir işlemde  $\text{pH} = 1,46$  olduğunu ve bize  $[\text{H}^+]$  değerinin sorulduğunu varsayalım.  $\text{pH}$ ’nın tanımından ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ )

$$[\text{H}^+] = 10^{-1,46}$$

yazabiliriz. Bir çok hesap makinesinde antilogaritmayı almak için  $\log^{-1}$  veya INV log tuşları bulunmaktadır. Bir kısmı  $10^x$  veya  $10^x$  tuşu (bizim örneğimizde  $x = 1,46$  ya ve  $y$  de 10-tabanında logaritmaya karşılık gelmektedir). Böylece  $[\text{H}^+] = 0,035 \text{ M}$  olarak bulunur.

## Doğal Logaritmalar

10 tabanı yerine  $e$  tabanına göre alınan logaritmalara doğal logaritmalar denir ( $\ln$  veya  $\log_e$  şeklinde gösterilir);  $e$  değeri 2,7183 değerine eşittir. On tabanına göre logaritma ile doğal logaritma arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$\begin{aligned} \log 10 &= 1 & 10^1 &= 10 \\ \ln 10 &= 2,303 & e^{2,303} &= 10 \end{aligned}$$

Bu yüzden,

$$\ln x = 2,303 \log x$$

Elektronik bir hesap makinesinde 2,27'nin doğal logaritmasını bulmak istediğinizi düşünelim. bunun için, önce sayıyı yazıp sonra  $\ln$  tuşuna basılır

$$\ln 2.27 = 0.820$$

Bazen doğal logaritma verilebilir ve kendisi sorulabilir. Örneğin.

$$\begin{aligned} 2,303 \log 2.27 &= 2,303 \times 0,356 \\ &= 0.820 \end{aligned}$$

Bazen doğal logaritma verilebilir ve kendisi sorulabilir. Örneğin.

$$\ln x = 59,7$$

Birçok hesap makinesinde, sayı girilir ve  $e$  tuşuna basılır:

$$x = e^{59,7} = 8 \times 10^{25}$$

## İkinci Dereceden Eşitlikler

İkinci dereceden eşitlik aşağıdaki gibidir

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Eğer  $a$ ,  $b$  ve  $c$  sabitleri biliniyorsa,  $x$  şöyle bulunur

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Elimizde,

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

eşitliğinin olduğunu varsayalım.  $x$  için çözdüğümüzde

$$\begin{aligned} x &= \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)} \\ &= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4} \end{aligned}$$

Böylece,

$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

ve

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$



# Sözlük

Parantez içindeki sayılar aşağıda tanımları verilen terimlerin ilk kez kullanıldığı kesim numaralarını göstermektedir.

## A

- açık sistem.** Çevresi ile kütle ve enerji (genellikle ısı şeklinde) alışverişi yapabilen sistem. (6.2)
- adezyon.** Farklı moleküller arasındaki çekim. (11.3)
- ağırlık.** Bir cisim üzerine etki eden yerçekimi kuvveti. (1.7)
- aktifleşmiş kompleks.** Ürün oluşumundan önce, tepken moleküllerinin çarpışması sonucu geçici olarak meydana gelen türler. (13.4)
- aktinüt serisi.** Kısmen dolu *5f* alt kabukları içeren ya da kısmen dolu *5f* alt kabuklarına sahip katyonlar oluşturmaya yatkın elementler. (7.9)
- akseptör (p-Tipi) safsızlık.** Yarı iletkenlerden elektron kabul edebilen safsızlık. (21.3)
- alaşım.** İki veya daha fazla metalden veya bir veya daha fazla ametal ile metal veya metallerden oluşan katı bir çözelti. (21.2)
- aldehitler.** RCHO genel formülüyle belirtilen ve karbonil işlevsel grubuna sahip bileşikler. R harfi H atomunu, bir alkili veya bir aromatik grubu göstermektedir. (24.4)
- alfa ( $\alpha$ ) ışınları.** 12 yüklü Helyum iyonları. (2.2)
- alfa tanecikleri.** Bkz alfa ışınları.
- alifatik hidrokarbonlar.** Benzen grubu ya da benzen halkası içermeyen hidrokarbonlar. (24.1)
- alkali metaller.** 1A Grubu elementleri (Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr). (2.4)
- alkanlar.**  $C_nH_{2n+2}$  genel formülüne sahip hidrokarbonlar, (  $n = 1, 2, \dots$  ) (24.2)
- alkenler.** Bir ya da daha fazla karbon-karbon ikili bağı içeren hidrokarbonlar.  $C_nH_{2n}$  genel formülüne sahiptirler. ( $n = 2, 3, \dots$  ) (24.2)
- alkinler.** Bir ya da daha fazla karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlar.  $C_nH_{2n-2}$  genel formülüne sahiptirler. ( $n = 2, 3, \dots$  ). (24.2)
- alkol.** Hidroksil grubu ( $-OH$ ) içeren organik bir bileşik. (24.4)
- allotropi.** Kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından önemli farklılıklara sahip aynı

- elementten oluşan iki veya daha fazla tür. (2.6)
- amalgam.** Cıvanın diğer metal veya metaller ile yaptığı bir alaşım. (21.2)
- ametaller.** Genellikle ısı ve elektriği iyi iletmeyen elementler. (2.4)
- anfoter oksit.** Hem asit hem de baz özelliği gösteren oksit. (8.6)
- aminler.**  $-NR_2$  işlevsel grubuna sahip organik bazlar. R harfi H atomunu, alkil veya aromatik grubu gösterir. (24.4)
- amino asitler.** En az bir amino grubu ve en az bir karboksil grubu içeren bileşik. (25.3)
- amorfi katı.** Atom veya molekülleri üç-boyutlu düzende olmayan katı. (11.7)
- anlatılı rakamlar.** Ölçülen ya da hesaplanan bir niceliğin miktarını gösteren anlamlı basamak sayısı. (1.8)
- anot.** Yükseltgenmenin meydana geldiği elektrot. (18.2)
- anyon.** Negatif yüklü iyon. (2.5)
- apolar molekül.** Dipol momenti olmayan molekül. (10.2)
- ara ürün.** Bir tepkime mekanizmasında (yani süreçlerinde) görünen fakat net denkleştirilmiş tepkimede yer almayan ürün. (13.5)
- aromatik hidrokarbon.** Bir veya daha fazla benzen halkası içeren hidrokarbon. (24.1)
- asit.** Suda çözündüğünde hidrojen iyonu ( $H^+$ ) veren madde. (2.7)
- asit iyonlaşma sabiti ( $K_a$ ).** Asit iyonlaşması için denge sabiti. (15.5)
- aşırı bileşenler.** Sınırlayıcı bileşen miktarı ile tepkimeye girmesi gerekenden daha büyük miktarlarda mevcut olan bir veya daha fazla tepken. (3.9)
- aşırı doymuş çözelti.** Doymuş çözeltisinden daha fazla miktarda çözünene içeren çözelti. (12.1)
- aşırı gerilim.** Elektrot potansiyeli ve elektrolizin gerçekleşmesi için gereken gerilim arasındaki fark. (18.8)
- aşırı soğuma.** Katı oluşturmada donma noktasının altındaki sıcaklıklara bir sıvının soğutulması. (11.8)
- atmosfer basıncı.** Dünya atmosferi tarafından uygulanan basınç. (5.2)
- atom.** Bir elementin kimyasal birleşmeye girebilen en temel birimi. (2.2)
- atom kütlesi.** Atomik kütle biriminde bir atomun kütlesi. (3.1)
- atom numarası (Z).** Bir atomun

- çekirdeğindeki protonların sayısı. (2.3)
- atom orbitali.** Bir atomdaki elektronun dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ). (7.5)
- atom yarıçapı.** Bir metalde aynı elementin birbirine bitişik iki atomunun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısı. İki atom birimi içeren elementler için atom yarıçapı, belirli bir molekülde bulunan iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısı. (8.3)
- atomik kütle birimi (akb).** Bir tek Karbon-12 atomunun kütlelerinin on ikide birine tam olarak eşit olan kütle. (3.1)
- Aufbau ilkesi.** Elementi oluşturmak üzere protonlar çekirdeğe birer birer eklenirken, elektronlar atom orbitallerine benzer şekilde eklenirler. (7.9)
- Avogadro sayısı ( $N_A$ ).**  $6,022 \times 10^{23}$ ; bir mol içindeki tanecik sayısı. (3.2)
- Avogadro yasası.** Sabit basınç ve sıcaklıkta, gazın hacmi gazın mol sayısı ile doğru orantılıdır. (5.3)
- Ayrımsal damıtma.** Kaynama noktaları farklarını temel alarak bir çözeltinin sıvı bileşenlerinin ayrılması işlemi. (12.6)
- Ayrımsal kristallendirme.** Çözünürlük farklarını temel alarak bir madde karışımının saf bileşenlerine ayrılması. (12.4)
- azot bağlama.** Moleküler azotun azot bileşiklerine dönüşümü. (20.1)

## B

- bağ derecesi.** Bağlayıcı molekül orbitaller ve bağlayıcı olmayan molekül orbitallerinin taşıdıkları elektron sayıları farkının yarısı. (10.7)
- bağ entalpisi.** Bir mol gaz molekülündeki bağı kırmak için gerekli olan entalpi değişimi. (9.10)
- bağ uzunluğu.** Bir molekülde birbirine bağlı, iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklık. (9.4)
- bağlayıcı molekül orbitali.** Kendisini oluşturan atom orbitallerinden daha düşük enerji ve daha yüksek kararlılığa sahip molekül orbitali. (10.6)
- bağlayıcı olmayan molekül orbitali.** Kendisini oluşturan atom orbitallerinden daha yüksek enerji ve daha düşük kararlılığa sahip olan molekül orbitali. (10.6)

**band kuramı.** Molekül orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşan bandlar boyunca delokalize elektronların serbest bir şekilde hareket etmesi. (21.3)

**barometre.** Atmosfer basıncını ölçen alet. (5.2)

**basıncı.** Birim alana uygulanan kuvvet. (5.2)

**basit basamaklar.** Net tepkimenin ilerleyişini moleküler düzeyde ifade eden basit tepkimeler dizisi. (13.5)

**baş grup elementleri.** 1A'dan 7A grubuna kadar olan elementler. Bu elementlerin hepsinin en yüksek baş kuantum sayılarındaki *s* ve *p* alt kabukları kısmen doludur. (8.2)

**batarya.** Sabit potansiyelde doğru akım kaynağı olarak kullanılan galvanik hücre veya birbirine bağlanmış birkaç galvanik hücre serisi. (18.6)

**baz.** Suda çözündüğünde hidroksit iyonu (OH<sup>-</sup>) veren madde. (2.7)

**baz iyonlaşma sabiti (K<sub>b</sub>).** Bazın iyonlaşması için denge sabiti. (15.6)

**besleme reaktörü.** Kullandığından daha fazla çekirdek tanecığı üreten reaktör. (19.5)

**beta (β) ışınları.** Elektronlar (2.2)

**beta tanecikleri.** Bkz. beta ışınları.

**bileşik.** İki ya da daha fazla elementin atomlarının belirli oranlarda kimyasal olarak birleşmesiyle meydana gelen madde. (1.4)

**bilimsel yöntem.** Bir araştırmaya yönelik sistematik yaklaşım. (1.3)

**birim hücre.** Bir kristal katıda iyon, molekül ya da atomların tekrarlayan temel birimleri. (11.4)

**birinci dereceden tepkimeler.** Hızları tepken derişimlerinin birinci kuvvetine bağlı olan tepkimeler. (13.3)

**birleşme tepkimesi.** İki veya daha fazla maddenin birleşerek tek bir ürün verdiği tepkime. (4.4)

**Born-Haber Çevrimi.** İyonik bir bileşiğin örgü enerjisinin; iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, süblimleşme, oluşum ve bağ entalpileri ile olan ilişkisini gösteren çevrim. (9.3)

**Boyle yasası.** Sabit sıcaklıkta belirli miktardaki bir gazın hacmi, basıncı ile ters orantılıdır. (5.3)

**bozunma tepkimesi.** Bir bileşiğin iki veya daha fazla bileşene ayrılması. (4.4)

**Brønsted asiti.** Bir tepkimede proton verebilen madde. (4.3)

**Brønsted bazı.** Bir tepkimede proton alabilen madde. (4.3)

**buharlaşma.** Bir sıvı yüzeyinden gaz moleküllerinin uzaklaşması; aynı zamanda evaporasyon olarak da isimlendirilir. (11.8)

## C–Ç

**cam.** İnorganik maddelerin soğutulduğunda kristalize olmadan katı bir duruma geçerek oluşturduğu optik açıdan saydam olan birleşme ürünü. (11.7)

**cevher.** İstenen bir metalin ekonomik olarak kazanımına izin verecek şekilde yeterli miktarda maden içeren madde. (21.1)

**Charles ve Gay-Lussac yasası.** Bkz. Charles yasası.

**Charles yasası.** Sabit basınçta bir miktar gazın hacmi, gazın mutlak sıcaklığı ile doğru orantılıdır. (5.3)

**Coulomb yasası.** İki iyon arasındaki potansiyel enerji iyon yüklerinin çarpımı ile doğru orantılı, aralarındaki uzaklık ile ters orantılıdır. (9.3)

**çekirdek.** Bir atomun elektronlar dışındaki merkez kısmı. (2.2)

**çekirdek bağlama enerjisi.** Çekirdeği proton ve nötronlarına ayırmak için gerekli olan enerji. (19.2)

**çekirdek birleşmesi (füzyon).** Küçük atom çekirdeklerinin büyük çekirdekler oluşturmak üzere birleşmesi. (19.6)

**çekirdek bozunması (fizyon).** Ağır bir atom çekirdeğinin (kütle numarası > 200) daha düşük kütleli çekirdekler ve bir veya daha fazla nötron vermek üzere parçalanması işlemi. (19.5)

**çekirdek transmutasyonu.** Nötron ya da diğer parçacıklarla bombardıman sonucunda çekirdekte oluşan değişim. (19.1)

**çekirdek zincir tepkimeleri.** Çekirdek bölünmesi tepkimelerinin birbirini takiben kendiliğinden oluşması. (19.5)

**çevre.** Sistemin dışında evrenin geri kalan kısmı. (6.2)

**çizgi spektrumu.** Maddeler tarafından sadece bazı dalga boylarında ışıma soğrulduğu veya yayımlandığında oluşan spektrum. (7.3)

**çok atomlu iyon.** Birden daha fazla atom içeren iyon. (2.5)

**çok atomlu molekül.** İki den fazla atom içeren molekül. (2.5)

**çok elektronlu atomlar.** İki ya da daha fazla elektron içeren atomlar. (7.5)

**çoklu bağ.** İki atomun iki ya da daha fazla elektron çiftini paylaştıklarında oluşan bağ. (9.4)

**çökelek.** Çözeltiden ayrılan çözünmeyen bir katı. (4.2)

**çökeltme tepkimesi.** Çökelek oluşumu ile sonuçlanan tepkime. (4.2)

**çözelti.** İki ya da daha fazla maddenin homojen karışımı. (4.1)

**çözelti derişimi.** Belirli bir miktardaki çözütü veya çözeltide çözünen madde miktarı. (4.5)

**çözelti entalpisi ( $\Delta H_{\text{çöz}}$ ).** Belirli bir miktar çözütüde, belirli bir miktar madde çözündüğünde açığa çıkan veya alınan ısı. (6.7)

**çözelti ısısı.** Bkz. çözelti entalpisi.

**çözütü.** Bir çözeltide daha büyük miktarda bulunan madde. (4.1)

**çözünen.** Bir çözeltide daha az miktarda bulunan madde. (4.1)

**çözünürlük.** Belirli bir sıcaklıkta, miktarı bilinen bir çözütüde çözünebilen en yüksek madde miktarı. (4.2, 16.6)

**çözünürlük çarpımı (K<sub>ç</sub>).** Denge eşitliğinde yer alan iyonların stokiometrik katsayıları üstleri olacak şekilde iyonların molar derişimlerinin çarpımı. (16.6)

## D

**dağılma kuvvetleri.** Atom ya da moleküllerde geçici dipollerin oluşmasıyla meydana gelen aynı zamanda London kuvvetleri olarak da adlandırılan çekim kuvvetleri. (11.2)

**dalga.** Enerjinin aktarıldığı titreşimsel yayılım. (7.1)

**dalgaboyu (λ).** Birbirini takip eden dalgaların özdeş noktaları arasındaki uzaklık. (7.1)

**Dalton'un kısmî basınçlar yasası.** Gaz karışımlarının toplam basıncı, karışımı oluşturan gazların kısmî basınçları toplamına eşittir. (5.6)

**değerlik elektronları.** Bir atomun kimyasal bağlanmada yer alan dış kabuk elektronları. (8.2)

**değerlik kabuğu.** Bir atomun, genellikle bağ oluşumunda kullanılan ve en dışta bulunan elektronlarının yerleştiği kabuk. (10.1)

**değerlik kabuğu elektron çiftleri itmesi (VSEPR) modeli.** Merkez atom etrafında bulunan, ortaklanmış ve yalın elektron çiftlerinin geometrik düzenlenmesini, elektron çiftleri arasındaki itme kuvvetleri türünden gösteren model. (10.1)

**delokalize molekül orbitali.** Birbirine bağlı iki atom arasına sıkışmayıp, üç ya da daha fazla atomu da içine alacak şekilde genişleyen molekül orbitali. (10.8)

**denature protein.** Normal biyolojik aktivitelerini göstermeyen protein. (25.3)

**denge buhar basıncı.** Aynı sıcaklıktaki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dinamik dengede ölçülen buhar basıncı. (11.8)

**denge sabiti.** Tepkimedeki stokiometrik katsayıların derişimlerin üssü şeklinde alınarak ürünlerin denge derişimlerinin tepkenlerin denge derişimleri oranına eşit olan sayı. (14.1)

**deoksiribonükleik asit (DNA).** Nükleik asitin bir türü. (25.4)



**diagonal (çapraz) ilişki.** Periyodik çizelgenin farklı grup ve periyotlarında bulunan element çiftleri arasındaki benzerlikler. (8.6)

**diamanyetik.** Manyetis tarafından itilen; diamanyetik madde sadece ortaklanmış elektron içerir. (7.8)

**diffüzyon.** Bir gazın moleküllerinin diğer bir gazın molekülleri ile kinetik özellikleri sayesinde yavaş yavaş karışması. (5.7)

**dinamik denge.** İleri ve geri yöndeki olayların hızlarının eşit olduğu durum. (11.8)

**dipol-dipol kuvvetleri.** Polar moleküller arasındaki etkin kuvvetler. (11.2)

**dipol moment ( $\mu$ ).** Bir molekülde yükler arasındaki uzaklığın yük ile çarpımı. (10.2)

**disproporsinasyon (iç redoks veya yarılma) tepkimesi.** Tek yükseltgenme basamağındaki bir elementin hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesi. (4.4)

**doğruluk.** Ölçülen değer in gerçek değere yakınlığı. (1.8)

**donma noktası.** Katı ve sıvı fazların bir arada dengede bulunduğu sıcaklık. (11.8)

**donma noktası alçalması ( $\Delta T_d$ ).** Saf çözücünün donma noktası ( $T_d^0$ ) ile çözeltinin donma noktası ( $T_d$ ) arasındaki fark. (12.6)

**donör atom.** Bir ligantta metal atomuna doğrudan bağlanan atom. (23.3)

**donör (n-Tipi) safsızlık.** Yarı iletkenlere iletkenliği taşıyacak olan elektronları sağlayan safsızlık. (21.3)

**doymuş çözelti.** Belirli bir sıcaklıktaki bir çözücünde, bir maddenin maksimum miktarının çözünmesiyle oluşan çözelti. (12.1)

**doymamış çözelti.** Çözebileceğinden daha az miktarda çözüneni olan çözelti. (12.1)

**doymamış hidrokarbonlar.** Karbon-karbon ikili ya da karbon-karbon üçlü bağı içeren hidrokarbonlar. (24.2)

**doymuş hidrokarbonlar.** Sadece tekli kovalent bağ içeren hidrokarbon. (24.2)

**dönüm noktası.** Bir titrasyonda indikatörün renk değiştirdiği nokta. (16.5)

**düğüm.** Bir dalganın genliğinin sıfır olduğu nokta. (7.4)

## E

**efüzyon.** Bir gazın basınç altında küçük bir delikten geçerek kabın bir bölümünden diğerine kaçması. (5.7)

**ekzotermik işlemler.** Çevresine ısı veren işlemler. (6.2)

**elektrokimya.** Elektrik enerjisi ve kimyasal enerjinin birbirine dönüşümünü inceleyen kimya dalı. (18.1)

**elektrolit.** Suda çözüldüğünde elektriği ileten madde. (4.1)

**elektrolit olmayan.** Suda çözüldüğünde elektriği iletmeyen madde. (4.1)

**elektrolitik hücre.** Elektrolizin gerçekleştirildiği düzenek veya kap. (18.8)

**elektroliz.** İstemsiz bir kimyasal tepkimeyi oluşturmak üzere elektrik enerjisinin kullanıldığı işlem. (18.8)

**elektromanyetik dalga.** Birbirine dik elektrik alan ve manyetik alan bileşenlerine sahip olan dalga. (7.1)

**elektromanyetik ısıma.** Elektromanyetik dalgalar şeklinde enerjinin yayılması, aktarılması. (7.1)

**elektromotor kuvveti (emk) ( $\mathcal{E}$ ).** Elektrotlar arasındaki potansiyel farkı. (18.2)

**elektron.** Çok küçük kütleli ve eksi bir elektrik yük taşıyan atom altı tanecigi. (2.2)

**elektron dağılımı.** Bir atom veya moleküldeki çeşitli orbitallerde elektronların dağılımı. (7.8)

**elektron ilgisi.** Gaz halinde bir atom tarafından anyon oluşturmak üzere bir elektron aldığında meydana gelen negatif entalpi değişimi. (8.5)

**elektron yoğunluğu.** Bir atom orbitalinin belirli bir bölgesinde elektronun bulunma olasılığı. (7.5)

**elektronegatiflik.** Kimyasal bir bağda bir atomun elektronları kendine çekebilme yeteneği. (9.5)

**element.** Kimyasal yollarla kendinden daha basit maddelere ayrılamayan madde. (1.4)

**enantiyomerler.** Ayna görüntüleri üst üste çakışmayan bileşikler, optik izomerler. (23.4)

**endotermik işlemler.** Çevresinden ısı alan işlemler. (6.2)

**enerji.** İş yapabilme ya da değişim oluşturabilme kapasitesi. (6.1)

**enerjinin korunumu yasası.** Evrendeki toplam enerji miktarı sabittir. (6.1)

**entalpi ( $H$ ).** Sabit basınçta ısı değişimlerini tanımlamak için kullanılan termodinamik nicelik. (6.4)

**entropi ( $S$ ).** Bir sistemin düzensizliğinin ölçüsü. (17.3)

**enzim.** Biyolojik katalizör. (13.6)

**erime noktası.** Katı ve sıvı fazların bir arada dengede bulunduğu sıcaklık. (11.8)

**ester.** R' simgesinin H, alkil grubu ya da aromatik grup olduğu, R simgesinin ise alkil ya da bir aromatik bir grup olabildiği, R'COOR genel formülüne sahip bileşikler. (24.4)

**eş çekirdekli iki atomlu molekül.** Aynı elementin atomlarından oluşan iki atomlu molekül. (10.7)

**eşdeğerlik noktası.** Asidin baz ile tamamen tepkimeye girdiği ya da tam olarak nötürleştirdiği nokta. (4.7)

**eşlenik asit-baz çifti.** Bir asit ve onun eşlenik bazı veya bir baz ve onun eşlenik asidi. (15.1)

**eşik enerjisi ( $E_a$ ).** Kimyasal bir tepkimeyi başlatmak için gerekli olan en düşük enerji miktarı (13.4)

**eter.** R-O-R' bağı içeren, R' ve R'nin alkil ve/veya aromatik grup olduğu organik bileşik. (24.4)

**etkin çekirdek yükü ( $Z_{et}$ ).** Çekirdeğin gerçek yükü ve diğer elektronların perdeleme etkisi dikkate alındığında bir elektronun hissettiği çekirdek yükü. (8.3)

**Etkinlik serileri.** Bir çok olası yer değiştirme tepkimelerinin sonuçlarının bir özeti (4.4)

**evaporasyon.** Bir maddenin sıvı halden gaz hale geçmesi işlemi, buharlaşma olarak da adlandırılır. (11.8)

## F

**Faraday sabiti.** 96485 Coulomb'a eşit olan, 1 mol elektronun yükü. (18.4)

**faz.** Bir sistemin, sistemin diğer kısımlarıyla temas eden ve keskin bir sınırla ayrılmış homojen bölgesi. (11.1)

**faz değişimi.** Bir fazdan diğer bir faza dönüşüm. (11.8)

**faz diyagramı.** Bir maddenin katı, sıvı ve gaz halinde bulunduğunu gösteren diyagram. (11.9)

**ferromanyetik.** Manyetis tarafından çekilir. Ferromanyetik bir maddede yer alan ortaklanmamış elektronlar ortak bir yönde hizalanırlar. (21.2)

**fiziksel denge.** Sadece fiziksel özelliklerin değiştiği denge. (14.1)

**fiziksel özellik.** Bir maddeyi başka bir maddeye dönüştürmeksizin gözlenen herhangi bir özellik. (1.6)

**formal yük.** Bir atomdaki değerlik elektronları sayısı ile Lewis yapısında o atoma ait olan elektron sayısı arasındaki fark. (9.7)

**fotoelektrik etki.** Işığa maruz bırakılan bir metal yüzeyinden elektronların saçılması için, uygulanan en düşük frekans (7.2)

**fotokimyasal duman.** Güneş ışığı varlığında eksoz gazların tepkimesi sonucu oluşan duman. (20.7)

**foton.** Işık tanecigi. (7.2)

**frekans ( $\nu$ ).** Birim zamanda belli bir noktadan geçen dalga sayısı. (7.1)

## G

**galvanik hücre.** İstemli redoks tepkimeleri ile elektrik üretmek için kullanılan deneysel cihaz. (18.2)

**gama ( $\gamma$ ) ışınları.** Yüksek enerjili ısıma. (2.2)

**gaz sabiti (R).** İdeal gaz eşitliğinde ( $PV = nRT$ ) yer alan R sabiti. Genellikle 0,08206 L·atm/K·mol ya da 8,314 J/K·mol olarak ifade edilir. (5.4)

**gazların kinetik molekül kuramı.** Gazların davranışlarını moleküllerin rastgele hareketleriyle açıklayan kuram. (5.7)

**geçiş hali.** Bkz. aktifleşmiş kompleks.

**geçiş metalleri.** *d* alt kabuk orbitalleri tam olarak dolmamış elementler ya da tam dolmamış *d* orbitallerine sahip katyonlar oluşturmaya eğilimli olan elementler. (7.9)

**genlik.** Bir dalgaının ortasından en tepe noktasma kadar olan dik uzaklık. (7.1)

**geometrik izomerler.** Aynı tür ve sayıda atomları olan, aynı kimyasal bağlarının farklı düzenine sahip bileşikler; bu tür izomerler kimyasal bağları kırılmadan birbirine dönüştürülemezler. (23.4)

**gerçek verim.** Bir tepkimede elde edilen ürünün gerçek miktarı. (3.10)

**Gibbs serbest enerjisi.** Bkz. serbest enerji.

**gözlemci iyonlar.** Net tepkimeye yer almayan iyonlar. (4.2)

**Graham difüzyon yasası.** Aynı sıcaklık ve basınç şartları altında, gazların difüzyon hızları molekül kütlelerinin karekökü ile ters orantılıdır. (5.7)

**gravimetrik analiz.** Kütleinin ölçümünü temel alan deneysel işlem. (4.6)

**grup.** Periyodik çizelgenin düşey sütunundaki elementler. (2.4)

## H

**hacim.** Uzunluğun küpü. (1.6)

**hal fonksiyonu.** Sistemin hali (koşulu) ile belirlenen bir özellik. (6.3)

**halojenler.** 7A Grubunda yer alan ametall elementler. (F, Cl, Br, I ve At). (2.4)

**Heisenberg belirsizlik ilkesi.** Bir tanecığın aynı anda hem momentumunu hem de yerini kesin olarak belirlemek mümkün değildir. (7.5)

**Henry yasası.** Bir sıvı içindeki gazın çözünürlüğü, gazın çözelti üzerindeki basıncı ile doğru orantılıdır. (12.5)

**Hess yasası.** Tepkenlerin ürünlere dönüşmesindeki entalpi değişimi tepkimenin bir ya da birden fazla basamakta olmasına bağlı değildir. (6.6)

**heterojen denge.** Tepkimedeki bileşenlerin aynı fazda olmadığı denge hali. (14.2)

**heterojen karışım.** Bir karışımı oluşturan bileşenlerin fiziksel olarak ayrı ayrı bulunduğu karışım. (1.4)

**hız belirleyici basamak.** Ürün oluşumunu sağlayan tepkime basamakları dizisinde en yavaş basamak. (13.5)

**hız kareleri ortalamasının karekökü ( $U_{rms}$ )** . Belli bir sıcaklıkta ortalama molekül hızlarının ölçümü. (5.7)

**hız sabiti (*k*).** Tepkime hızı ve tepkenlerin derişimi arasındaki orantı sabiti. (13.1)

**hız yasası.** Bir tepkimenin hızını hız sabiti ve tepkenlerin derişimine bağlayan ifade. (13.2)

**hibrit orbitalleri.** Aynı atomun iki veya daha fazla eşdeğer olmayan orbitalleri birleştiğinde elde edilen atom orbitalleri. (10.4)

**Hibritleşme.** Bir atomdaki (genellikle merkez atom) atom orbitallerinin yeni atom orbitalleri oluşturmak üzere karışması olayı. (10.4)

**hidratlar.** Kendilerine belli sayılarda su molekülleri bağlı olan bileşikler. (2.7)

**hidratlaşma.** İyon ya da moleküllerin su molekülleri ile özel bir şekilde sarılması. (4.1)

**hidratlaşma ısı ( $\Delta T_{hid}$ ).** Hidratlaşma süreci ile ilişkili ısı değişimi. (6.7)

**hidrofilik.** Su-seven (12.8)

**hidrofobik.** Su- sevmeyen. (12.8)

**hidrojen bağı.** Oldukça elektronegatif bir elementin (F,N,O) atomuna bağlı hidrojen atomu ve elektronegatif F,N,O atomlarından birisi arasındaki özel bir dipol-dipol etkileşme.(11.2)

**hidrojenleme.** Özellikle ikili ve üçlü karbon-karbon bağı bileşiklere hidrojen katılması. (22.2)

**hidrokarbonlar.** Sadece karbon ve hidrojenden oluşan bileşikler. (24.1)

**hidronyum iyonu.** Hidratlanmış proton.  $H_3O^+$ . (4.3)

**hipotez.** Gözlemler için yapılan geçici açıklama. (1.3)

**homojen denge.** Tepkimedeki tüm bileşenlerin aynı fazda bulunduğu denge hali. (14.2)

**homojen karışım.** Yeterli karıştırmanın ardından bileşimi çözeltinin her yerinde aynı olan karışım. (1.4)

**homopolimer.** Sadece tek tip monomerlerden oluşan polimer (25.2)

**Hund kuralı.** Elektronlar eşenerjili altkabuk orbitallerine öncelikle birer birer, spinleri paralel olmak üzere yerleşirler. (7.8)

**hücre gerilimi.** Galvanik bir hücrenin anot ve katodu arasındaki elektriksel potansiyel farkı.(18.2)

## I

**ısı.** Farklı sıcaklıklardaki iki kütle arasındaki enerji aktarımı. (6.2)

**ısı kapasitesi (C°).** Belirli bir miktar maddenin sıcaklığını 1 °C arttırmak için gerekli olan ısı miktarı. (6.5)

**ısı çekirdek tepkimesi.** Çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelen çekirdek birleşme (nükleer füzyon) tepkimesi. (19.6)

**ısı (termal) enerji.** Atom ve moleküllerin gelişigüzel hareketleri ile ilişkili enerji. (6.1)

**ışınma.** Tanecikler ve/veya dalgalar halinde enerjinin uzayda yayılması. (2.2)

## I

**iç elektronlar. (çekirdek elektronları).** Bir atomun değerlilik elektronları dışındaki elektronlarının tümü. (8.2)

**ideal çözelti.** Raoult yasasına uyan çözelti. (12.6)

**ideal gaz.** Basınç- sıcaklık ve hacim davranışları ideal gaz eşitliğine tamamen uyan kuramsal gaz. (5.4)

**ideal gaz eşitliği.** Basınç, hacim, sıcaklık ve gaz miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden eşitlik. ( $PV = nRT$ , R gaz sabitidir). (5.4)

**iki atomlu molekül.** İki atom içeren molekül. (2.5)

**iki moleküllü tepkime.** Bir tepkime mekanizmasında iki molekül içeren basit basamak. (13.5)

**iki protonlu asit.** İyonlaştığında her birimi, iki hidrojen iyonu veren asit. (4.3)

**ikili bağ.** İki elektron çifti tarafından iki atomun bir arada tutulması. (9.4)

**ikili bileşikler.** Yalnızca iki elementten oluşan bileşikler. (2.7)

**ikinci dereceden tepkimeler.** Tepken derişiminin ikinci kuvvetine ya da iki farklı tepkenin derişimlerinin birinci kuvvetlerinin çarpımına bağlı olan tepkime. (13.3)

**iletken.** Elektrik akımını iletebilen bileşik. (21.3)

**indikatörler.** Asidik ve bazik ortamlarda belirgin bir şekilde farklı renklere sahip olan maddeler. (4.7)

**indirgen.** Elektronlarını başka bir maddeye verebilen ya da karşısındaki maddenin yükseltgenme basamağını azaltan madde. (4.4)

**indirgenme tepkimesi.** Bir redoks tepkimesinde elektronların alındığı (kazanıldığı) yarı tepkime. (4.4)

**indüklenmiş dipol.** Nötr bir atoma (veya apolar bir moleküle) polar bir molekül ya da iyon yaklaştığında pozitif ve negatif yüklerin ayrımı. (11.2)

**inert gazlar.** Bak. soy gazlar.

**inert kompleks.** Çok yavaş ligand değişim tepkimesi veren kompleks iyon. (23.6)

**inorganik bileşikler.** Organik bileşiklerin haricindeki bileşikler. (2.7)

**ış.** Bir işlem sonucu meydana gelen yönlennmiş enerji değişimi. (6.1)

**ışlevsel grup.** Molekülün kimyasal davranışlarından büyük ölçüde sorumlu olan ve özel bir düzenlenmeye sahip atomlar ile karakterize edilen molekül kısmı. (24.1)

**iyon.** Net pozitif veya negatif yük taşıyan atom ya da atom grupları. (2.5)

**iyon çarpımı sabiti.** Belirli bir sıcaklıkta, hidrojen iyonu ve hidroksit iyonu derişimlerinin (molarite cinsinden) çarpımı. (15.2)



**iyon çifti.** En az bir anyon ve bir katyonun elektrostatik kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan tür. (12.7)

**iyon dipol kuvvetleri.** Bir iyon ve bir dipol arasındaki kuvvetler. (11.2)

**iyon yarıçapı.** İyonik bir bileşikte katyon ya da anyonun ölçülen yarıçapı. (8.3)

**iyonik bağ.** İyonik bir bileşikte, iyonları bir arada tutan elektrostatik kuvvet. (9.2)

**iyonik bileşik.** Katyon ve anyon içeren herhangi bir nötr bileşik. (2.5)

**iyonik eşitlik.** Çözünmüş bir bileşiği serbest iyonları türünden gösteren eşitlik. (4.2)

**iyonlaşma enerjisi ( $IE$ ).** Temel haldeki bir atom (veya iyon) dan bir elektron uzaklaştırmak için gerekli olan en az enerji. (8.4)

**iyonlaşma yüzdesi.** Dengedeki iyonlaşmış asit derişiminin başlangıç asit derişimine oranının %100 ile çarpımı. (15.5)

**iyonosfer.** Atmosferin en üst katmanı. (20.1)

**izleyiciler.** Bir kimyasal ya da biyolojik işlemdeki element atomlarının davranışlarını izlemek için kullanılan izotoplar, özellikle radyoaktif izotoplar. (19.7)

**izoelektronik.** Aynı elektron sayısına, dolayısıyla aynı temel hal elektron dağılımına sahip olan iyonlara ya da atomlar ile iyonlara izoelektronik denir. (8.2)

**izotoplar.** Aynı atom numarasına fakat farklı kütle numarasına sahip atomlar. (2.3)

## J

**Joule ( $J$ ).** “Newton x metre” ile verilen enerji birimi (5.7)

## K

**kaba formül.** Bir bileşikte element türlerini ve bunların en basit atom oranlarını gösteren ifade. (2.6)

**klorimetri.** Isı değişimlerinin ölçülmesi. (6.5)

**kapalı sistem.** Çevresi ile enerji (genellikle ısı şeklinde) alışverişi mümkün ancak kütle alışverişi mümkün olmayan sistem.(6.2)

**kapasite özelliği.** Madde miktarına bağlı olan özellikler. (1.6)

**Kararsız kompleks.** Hızlı ligand değişim tepkimeleri veren kompleks. (23.6)

**karboksilik asitler.** Karboksil grubu ( $\text{COOH}$ ) bulunduran asitler. (24.4)

**karbürler.**  $\text{C}_2^{2-}$  veya  $\text{C}^{4-}$  iyonlarını içeren bileşikler. (22.3)

**karışabilir sıvılar.** Birbirinin içinde her oranda çözünbilen sıvılara karışabilir sıvılar denir. (12.2)

**karışım.** Bir ya da birden fazla maddenin kendi özelliklerini koruyarak meydana getirdikleri bileşim. (1.4)

**katalizör.** Bir kimyasal tepkimenin hızını artıran, tepkime sırasında harcanmayan madde. (13.6)

**katenasyon.** Bir elementin atomlarının diğer elementin atomları ile bağ oluşturabilme yeteneği. (22.3)

**katılma tepkimesi.** Bir molekülün diğerine katıldığı tepkime (24.2)

**katlı oranlar yasası.** İki element birden fazla bileşik oluşturursa, elementlerden birinin sabit kütlesi ile birleşen diğer element kütleleri arasında küçük tam sayılarla ifade edilebilen bir oran vardır. (2.1)

**katot.** İndirgenmenin meydana geldiği elektrot. (18.2)

**katyon.** Pozitif yüklü iyon. (2.5)

**kaynama noktası.** Bir sıvının buhar basıncının dış atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklık. (11.8)

**kaynama noktası yükselmesi ( $\Delta T_b$ ).** Çözeltinin kaynama noktasının ( $T_b$ ) saf çözücünün kaynama noktasından ( $T_b^0$ ) farkı. (12.6)

**kelat yapıcı.** Çözeltide metal iyonları ile kompleks iyonlar oluşturabilen madde. (23.3)

**Kelvin.** SI birim sisteminde sıcaklık birimi. (1.7)

**Kelvin sıcaklık eşiği.** Bkz. mutlak sıcaklık eşiği.

**kesinlik.** Aynı niceliğin iki veya daha fazla ölçümünün birbirine yakınlığı. (1.8)

**ketonlar.** R ve R' alkil ve/veya aromatik gruplar olmak üzere  $\text{RR}'\text{CO}$  genel formülü ile gösterilen karbonil işlevsel grubuna sahip bileşikler. (24.4)

**kırağlaşma.** Moleküllerin buhar fazından doğrudan katı faza dönüşmesi. (11.8)

**kısmi basınç.** Bir gaz karışımındaki herhangi bir gazı ait basınç. (5.6)

**kimya.** Maddenin ve nasıl değişime uğradığının incelenmesi. (1.1)

**kimyasal denge.** İleri ve geri tepkime hızlarının eşit olduğu durum. (14.1)

**kimyasal enerji.** Kimyasal maddelerin yapı birimlerinde depolanmış enerji. (6.1)

**kimyasal eşitlik.** Bir kimyasal tepkime sırasında gerçekleşen olayları göstermek için kimyasal simgelerin kullanıldığı eşitlik.(3.7)

**kimyasal formül.** Bir bileşiğin kimyasal bileşimini, bileşikte bulunan elementlerin atom simgeleri türünden gösteren ifade. (2.6)

**kimyasal kinetik.** Kimyasal tepkimelerin hızları ile ilgilenen kimya alanı. (13.1)

**kimyasal özellik.** Bir madde örneğinin belli bir kimyasal tepkimede sahip olduğu özellik. (1.6)

**kimyasal tepkime.** Bir maddenin (veya maddelerin) bir veya daha fazla yeni maddeye dönüştüğü işlem. (3.7)

**kinetik enerji (KE).** Bir nesnenin hareketleri nedeni ile oluşan enerji. (5.7)

**kiral.** Ayna görüntüleri ile üst üste çakışmayan bileşikler ya da iyonlar. (23.4)

**klor-alkali işlem.** Sulu NaCl çözeltisinin elektrolizi ile klor gazının üretilmesi. (22.6)

**kohezyon.** Benzer moleküller arasındaki moleküller arası çekim kuvveti. (11.3)

**koligatif (sayısal) özellikler.** Çözeltide çözünen tanecik sayısına bağlı olan ancak çözünenin doğasına bağlı olmayan özellikler. (12.6)

**kolloit.** Bir maddenin dispersiyon ortamı boyunca, diğer bir maddenin taneciklerinin dağılması. (12.8)

**kompleks iyon.** Bir veya birden fazla molekül veya iyonla bağlanmış merkez-metal katyonu içeren iyon. (16.10)

**kondenzasyon tepkimesi.** Daha büyük bir molekül oluşturacak şekilde iki küçük molekülün birleşme tepkimesi. Su her zaman bu tür tepkimelerin ürünlerinden biridir. (24.4)

**koordinasyon bileşiği.** Bir veya daha fazla kompleks iyon içeren yüksüz tür. (23.3)

**koordinasyon sayısı.** Kristal örgüde bir atomu (ya da iyonu) çevreleyen atom (ya da iyonların) sayısı olarak tanımlanır. (11.4). Koordinasyon bileşiklerinde, kompleksin merkez metal atomunu saran donör atomların sayısı olarak tanımlanır. (23.3)

**koordine kovalent bağ.** Birbirine bağlı iki atom arasındaki bağı oluşturan elektronların her ikisinin de tek bir atomdan sağlandığı bağ. . (9.9)

**kopolimer.** İki veya daha fazla farklı monomer içeren polimer. (25.2)

**korozyon.** Metallerin elektrokimyasal süreçler ile aşınması. (18.7)

**kovalent bağ.** İki atomun iki elektronu paylaşmasıyla oluşan bağ. (9.4)

**kovalent bileşikler.** Sadece kovalent bağ içeren bileşikler. (9.4)

**kristal alan yarılması (A).** Ligandların varlığında bir metal atomunun iki  $d$  orbital seleri arasındaki enerji farkı. (23.5)

**kristal katı.** Sert ve uzun zincirli düzene sahip olan ve atom, molekül ya da iyonları belirli konumlarda bulunan katı. (11.4)

**kristallenme.** Bir çözeltideki çözünen türlerin kristal oluşturarak çözeltiden ayrılması. (12.1)

**kritik basınç ( $P_k$ ).** Kritik sıcaklıkta sıvılaşma için gerekli minimum basınç. (11.8)

**kritik kütle.** Kendi kendini besleyen bir çekirdek zincir tepkimesinin oluşabilmesi için gerekli olan en az kütle miktarı. (19.5)

**kritik sıcaklık ( $T_f$ ).** Bir gazın sıvı faza geçemediği en yüksek sıcaklık. (11.8)

**kuantum.** Elektromanyetik ışınma şeklinde yayılan (ya da soğurulan) en küçük enerji miktarı. (7.1)

**kuantum sayıları.** Hidrojen ve diğer atomlardaki elektronların dağılımını tanımlayan sayılar. (7.6)

**kuram.** Gerçeklere ya da yasalara dayalı olarak açıklanan ilkeler topluluğu. (1.3)

**kuramsal verim.** Sınırlayıcı reaktifin tamamı tepkimeye girdiğinde denkleştirilmiş kimyasal eşitliğe göre öngörülen ürün miktarı. (3.10)

**kuvvetli asit.** Su içinde tamamen iyonlaştığı varsayılan kuvvetli bir elektrolit olan asit. (15.4)

**kuvvetli baz.** Su içinde tamamen iyonlaştığı varsayılan kuvvetli bir elektrolit olan baz. (15.4)

**kütle.** Bir cisimde bulunan madde miktarının ölçüsü. (1.6)

**kütle etkisi kanunu.** Dengedeki ve sabit sıcaklıktaki tersinir bir tepkime için tepkenlerin ve ürünlerin oranı  $K$  (denge sabiti) ile gösterilen sabit bir değerdir. (14.1)

**kütle hatası.** Bir atomun kütlesi ile o atomun proton, elektron ve nötron kütlelerinin toplamı arasındaki fark. (19.2)

**kütle numarası ( $A$ ).** Bir atomun çekirdeğinde bulunan nötron ve proton sayılarının toplamı. (2.3)

**kütlece yüzde.** Çözünen kütlelerinin çözelti kütlelerine oranının % 100 ile çarpımı. (12.3)

**kütlenin korunumu yasası.** Madde yoktan var edilemez ya da var olan madde yok edilemez. (2.1)

## L

**lantanit (nadir toprak metalleri) serisi.** Kısmen dolu  $4f$  altkabuğuna sahip ya da kısmen dolu  $4f$  alt kabuklu katyon oluşturmaya yatkın elementler. (7.9)

**Le Châtelier ilkesi.** Dengede bulunan bir sisteme dışarıdan bir etki uygulandığında, yeni bir denge konumu oluşana kadar sistem bu etkiyi yok edecek yöne kayar. (14.5)

**Lewis asiti.** Elektron çifli alabilen madde. (15.12)

**Lewis bazi.** Elektron çifli verebilen madde. (15.12)

**Lewis nokta simgeleri.** Bir elementin atomlarındaki değerlik elektronlarının sayısının, elementin simgesi etrafında bir veya daha fazla nokta ile gösterilmesi. (9.1)

**Lewis yapısı.** Lewis simgelerini kullanarak kovalent bağlanmanın gösterilmesi. Paylaşılan elektron çiftleri, iki atom arasında çizgi ya da nokta çifti ile, yalnız çiftler her bir atom üzerinde nokta çiftleri ile gösterilirler. (9.4)

**ligand.** Bir kompleks iyonda metal iyonuna bağlı molekül veya iyon. (23.3)

**litre.** 1 desimetreküp tarafından işgal edilen hacim. (1.7)

## M

**madde.** Kütleli olan ve uzayda yer kaplayan her şey. (1.4)

**maden.** Bir dizi kimyasal bileşime sahip doğal olarak oluşan madde. (21.1)

**makroskopik özellikler.** Doğrudan ölçülebilen özellikler. (1.7)

**manometre.** Gazların basıncını ölçmek için kullanılan alet. (5.2)

**metaller.** Isı ve elektriği iyi ileten, iyonik bileşiklerinde pozitif yüklü iyon oluşturmaya yatkın elementler. (2.4)

**metalimsi.** Ametal ve metal arası özellik gösteren elementler. (2.4)

**metallurji.** Cevherlerinden ve alaşımlarından metallerin ayrılması ile ilgili bilim ve teknoloji. (21.2)

**metatez tepkimesi.** İki bileşik arasındaki ikili yer değiştirmeyi içeren tepkimeler. (4.2)

**mezosfer.** Stratosfer ve iyonosfer arasındaki bölge. (20.1)

**mikroskopik özellikler.** Mikroskop ya da bazı özel cihazlar yardımıyla dolaylı yollardan ölçülebilen özellikler. (1.7)

**mol.** Karbon-12 izotopunun tam olarak 12 gramında (ya da 0,012 kilogramında) bulunan atom sayısı kadar tanecik (atom, molekül veya diğer parçacıklar) içeren madde miktarı. (3.2)

**mol kesri.** Bir karışımdaki bileşenlerden birinin mol sayısının, karışımdaki bütün bileşenlerin mol sayıları toplamına oranı. (5.6)

**mol kütlesi ( $M$ ).** Bir mol atom, molekül veya diğer taneciklerin kütlesi (gram veya kilogram). (3.2)

**mol yöntemi.** Bir tepkimede oluşan ürünün miktarını belirlemekte kullanılan yöntem. (3.8)

**molalite.** Bir kilogram çözücüde çözünen maddenin mol sayısı. (12.3)

**molar buharlaşma ısısı ( $\Delta H_{\text{buh}}$ ).** Bir mol sıvıyı buharlaştırmak için gerekli olan enerji (kJ cinsinden). (11.8)

**molar çözünürlük.** Doygun bir çözeltinin bir litresinde çözünen maddenin mol sayısı (mol/L). (16.6)

**molar derişim.** Bkz. Molarite.

**molar erime ısısı ( $\Delta H_{\text{eri}}$ ).** Bir mol katıyı eritmek için gerekli enerji (kJ cinsinden). (11.8)

**molar süblimleşme ısısı ( $\Delta H_{\text{sübl}}$ ).** Bir mol katıyı süblimleştirmek için gerekli enerji (kJ cinsinden). (11.8)

**molarite ( $M$ ).** Bir litre çözeltide çözünen maddenin mol sayısı. (4.5)

**molekül.** En az iki atomun çeşitli kuvvetler ile bir araya gelmesiyle oluşan, belirli geometriye sahip atomlar grubu. (2.5)

**molekül eşitliği.** Bileşik formüllerinin, tüm türlerin molekül ya da tam birim gibi düşünülerek yazıldığı eşitlik. (4.2)

**molekül formülü.** Bir moleküldeki elementlerin her birinin gerçek atom sayılarını gösteren formül. (2.6)

**molekül kütlesi.** Bir molekülde bulunan atomların kütlelerinin (akb) toplamı. (3.3)

**molekül orbitali.** Bağ yapan atomların atom orbitallerinin etkileşimi sonucunda meydana gelen orbital. (10.6)

**moleküller arası kuvvetler.** Bir molekülde atomları bir arada tutan kuvvetler. (11.2)

**moleküller arası kuvvetler.** Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri. (11.2)

**monomer.** Bir polimerde tekrarlanan basit birim. (25.2)

**mutlak sıcaklık eşiği.** En düşük sıcaklığı mutlak sıfır (0 K) olan sıcaklık eşiğidir. (5.3)

**mutlak sıfır.** Kuramsal olarak ulaşılabilir en düşük sıcaklık. (5.3)

## N

**n-tipli yarı iletkenler.** Donör (verici) safsızlıkları içeren yarı iletkenler. (21.3)

**nadir toprak serisi.** Bkz. lantanit serisi

**Nerst eşitliği.** Bir galvanik hücrenin  $emk$ 'ni, standart  $emk$  ile yükseltgen ve indirgen türlerin derişimlerine bağlayan eşitlik (18.5)

**net iyonik eşitlik.** Bir tepkimede yer alan, (sadece) iyonik türleri gösteren eşitlik. (4.2)

**Newton (N).** SI birim sisteminde kuvvet birimi. (5.2)

**nücel.** Bir sistemin çeşitli şekillerde ölçümleriyle elde edilen sayısal veriler. (1.3)

**nücel analiz.** Bir numunede var olan bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi. (4.5)

**nütel.** Bir sistemin genel olarak gözlemlenmesi ile oluşan veriler. (1.3)

**nütel analiz.** Bir çözeltide var olan iyonların hangi tür olduklarının belirlenmesi. (16.11)

**nötron.** Net elektrik yükü olmayan atom altı parçacık. Kütle protonun kütlelerinden çok az büyüktür. (2.2)

**nötürleşme tepkimesi.** Bir asit ve bir baz arasındaki tepkime. (4.3)

**nükleik asitler.** Protein sentezinde önemli bir rol oynayan yüksek molekül kütleli polimerler. (25.4)

**nükleon.** Çekirdekte yer alan proton ve nötronlar için genel bir terim. (19.2)



**nükleotit.** Baz-deoksiriboz-fosfat bağı içeren bir DNA molekülünün her bir sarmalındaki tekrarlanan birim. (25.4)

## O–Ö

**oksianyon.** Oksiasitten oluşan anyon. (2.7)

**okslasit.** Hidrojen, oksijen ve bir merkez element içeren asit. (2.7)

**oktet kuralı.** Hidrojen dışında bir atomun değerlik kabuğu elektron sayısını sekize tamamlaması. (9.4)

**oluşum sabiti ( $K_{ol}$ ).** Kompleks iyon oluşumu için denge sabiti. (16.10)

**organik bileşik.** Karbon içeren ve genellikle hidrojen, oksijen, azot ve kükürt gibi elementler ile birleşik halde bulunan bileşikler. (2.7)

**organik kimya.** Karbon bileşikleri ile ilgilenen kimya dalı.(24.1)

**ortak iyon etkisi.** Çözülmüş maddeler ile ortak bir iyonla sahip bileşiğin eklenmesinin dengenin kaymasına sebep olması. (16.2)

**ozmotik basınç ( $\pi$ ).** Ozmozı durdurmak için uygulanması gereken basınç. (12.6)

**ozmoz.** Çözücü moleküllerinin yarı geçirgen bir zar boyunca saf çözütü ya da seyreltik bir çözeltiden daha derişik çözeltiye geçmesi. (12.6)

**örgü enerjisi.** Bir mol katı iyonik bileşiğin gaz halindeki iyonlarına tamamen ayrılması için gerekli olan enerji. (6.7)

**özgül ısı ( $s$ ).** Bir gram maddenin sıcaklığını, bir derece Celsius arttırmak için gerekli ısı enerjisi. (6.5)

## P

**p-tipi yarı iletkenler.** Alıcı (akseptör) safsızlık içeren yarı iletkenler. (21.3)

**paramanyetik.** Mıknatıs tarafından çekilen madde. Paramanyetik madde bir veya daha fazla eşleşmemiş elektron içerir. (7.8)

**Pascal (P).** Metre kare başına bir newton kuvvet uygulandığını ifade eden basınç birimi (1 N/m<sup>2</sup>). (5.2)

**Pauli dışlama ilkesi.** Bir atoma ait iki elektronun dört kuantum sayısı da aynı olamaz. (7.8)

**periyodik çizelge.** Elementlerin çizelge halinde düzenlenmesi. (2.4)

**periyot.** Periyodik çizelgede yatay sıralar. (2.4)

**pH.** Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması. (15.3)

**pi bağı ( $\pi$  bağı).** Orbitalerin yan yana örtüşmesiyle oluşan kovalent bağı; elektronları bağı yapan atomların çekirdek düzlemlerinin altında ve üstünde yoğunlaşmıştır. (10.5)

**pi molekül orbitali.** Bağı yapan atomların iki çekirdeğini birleştiren düzlemin altında ve

üstünde elektronların yoğunlaştığı molekül orbitali. (10.6)

**pirometalurji.** Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen metalürjik işlemler. (21.2)

**plazma.** Pozitif iyonlar ve elektronlardan oluşan bir gaz karışımı. (19.6)

**polar kovalent bağı.** Bu tür bir bağıda, elektronlar bir atoma diğerinden daha fazla yakınlıkta bulunur. (9.5)

**polar molekül.** Dipol momente sahip olan molekül. (10.2)

**polarimetre.** Kiral moleküller tarafından polarize ışığın çevrilmesini ölçen alet. (23.4)

**polimer.** Çok sayıda tekrarlayan birimden oluşan ve yüksek mol kütleleri (binlerce gramdan milyonlarca grama kadar değişen) ile tanınan bileşik. (25.1)

**potansiyel enerji.** Bir cismin konumuna bağı enerji. (6.1)

**pozitron.** Elektron ile aynı kütleye sahip fakat +1 yüklü tanecik. (19.1)

**protein.** Amino asitlerin polimerleri. (25.3)

**proton.** Pozitif elektrik yükü olan atom altı parçacığı. Bir protonun kütlesi elektron kütlesinin yaklaşık 1840 katıdır. (2.2)

## R

**radikal.** Ortaklanmamış elektron çifti içeren nötral molekül parçacığı. (19.8)

**radyant enerji.** Dalgalar şeklinde yayılan enerji. (6.1)

**radyoaktif bozunma serisi.** Kararlı bir izotopun oluşumu ile sonuçlanan nükleer tepkime dizisi. (19.3)

**radyoaktivlik.** Bir atomun parçacık ve/veya ışın yayarak kendiliğinden bozunması. (2.2)

**Raoult yasası.** Bir çözelti üzerindeki çözütünün buhar basıncı; saf çözütünün buhar basıncı ile çözütünün çözeltideki mol kesrinin çarpımı ile verilir. (12.6)

**rasemik karışım.** İki enantiyomerin eş molar karışımı. (23.4)

**rezonans.** Bir molekülü tanımlamak için bir veya daha fazla Lewis yapısının kullanılması. (9.8)

**rezonans yapıları.** Tek bir Lewis yapısıyla tanımlanamayan bir molekülün bir ya da daha fazla alternatif Lewis yapı. (9.8)

**ribonükleik asit (RNA).** Nükleik asidin bir türü. (25.4)

## S

**sabit oranlar yasası.** Aynı bileşiğin farklı miktarları, kendisini oluşturan bileşenleri daima aynı kütle oranında içerir. (2.1)

**sabunlaşma.** Sabun yapma. (24.4)

**saf madde.** Belirli ya da sabit bir bileşimi olan (sayısal ve temel birimli) ve kendine özgü özellikleri ile ayırt edilen bir maddedir. (1.4)

**sera etkisi.** Karbon dioksit ve dünyanın sıcaklığı üzerine etkisi olan diğer gazlar. (20.5)

**serbest enerji ( $G$ ).** İkin iş yapmak için kullanılabilir enerji. (17.5)

**seyrelme ısısı.** Seyreltme işlemi ile ilişkili olan ısı değişimi. (6.7)

**seyreltme.** Derişik bir çözeltiden daha düşük derişimdeki çözeltiyi hazırlama işlemi. (4.5)

**sıkı istifleme.** Bir kristaldeki atom, molekül veya iyonların istiflenmesinde en etkin düzenlenme. (11.4)

**snur yüzey diyagramı.** Bir orbitalde elektron yoğunluğunun önemli bir kısmını (yaklaşık %90'ını) içeren bölgenin diyagramı. (7.7)

**snurlayıcı bileşen.** Bir tepkimeye ilk önce tüketen tepken. (3.9)

**sigma bağı ( $\sigma$ ).** Orbitalerin uç uca örtüşmesiyle oluşan kovalent bağı; elektron yoğunluğu bağı yapan atomların çekirdekleri arasında yoğunlaşmıştır. (10.5)

**sigma molekül orbitali.** Bağı yapan iki atomun çekirdekleri arasındaki bir çizgide elektronların yoğunlaştığı molekül orbitali. (10.6)

**sikloalkanlar.** Karbon atomlarının bir halkada birleşmiş olduğu alkanlar. (24.2)

**sistem.** Evrenin ilgilenilen belli bir kısmı. (6.2)

**sistemin hali.** Bir sistemin belirgin makroskopik özelliklerinin (örneğin bileşim, hacim, basınç ve sıcaklık) değeri. (6.3)

**siyanürler.** CN<sup>-</sup> iyonu içeren bileşikler. (22.3)

**solvasyon.** İyon ya da molekülün etrafının çözütü molekülleri tarafından sarılması. (12.2)

**soy gaz göbeği.** İlgilenilen elemente en yakın soy gazdır; elektron dağılımını yazarken kullanılır. (7.9)

**soy gazlar.** 8A Grubunda yer alan ametal(He, Ne, Ar, Kr, Xe ve Rn) elementleri. (2.4)

**spektrokimyasal seriler.** *d*-orbital enerji düzeylerini yarma yeteneklerinin artışına göre sıralanmış ligant listesi. (23.5)

**standart atmosfer basıncı (1 atm).** Deniz seviyesinde ve 0°C de 76 cm yüksekliğindeki civa sütunu basıncı. (5.2)

**standart çözelti.** Derişimi tam ve doğru olarak bilinen çözelti. (4.7)

**standart emk ( $E^0$ ).** İndirgenen maddenin standart indirgenme potansiyeli ile yükseltgenen maddenin standart indirgenme potansiyeli arasındaki fark. (18.3)

**standart hal.** 1 atm basınç hali. (6.6)

**standart indirgenme potansiyeli.**

Çözünen türlerin derişimleri 1 M ve gaz halindeki türlerin basınçları 1 atm olarak

alındığında, elektrot yüzeyinde meydana gelen indirgenme tepkimesinin ölçülen potansiyeli. (18.3)

**standart oluşum entalpisi** ( $\Delta H^\circ_{ol}$ ). Bir mol bileşiğin standart haldeki elementlerinden oluşumu sırasında meydana gelen ısı değişimi. (6.6)

**standart oluşum serbest enerjisi** ( $\Delta G^\circ_{ol}$ ). Standart haldeki elementlerinden, bir mol bileşiğin oluşumu sırasında meydana gelen serbest enerji değişimi. (17.5)

**standart serbest tepkime enerjisi** ( $\Delta G^\circ_{tp}$ ). Standart koşullarda gerçekleşen bir tepkimenin serbest enerji değişimi. (17.5)

**standart sıcaklık ve basınç (STP)**. 0°C ve 1 atm. (5.4)

**standart tepkime entalpisi** ( $\Delta H^\circ_{tp}$ ). Bir tepkime standart hal koşullarında gerçekleştiğinde meydana gelen entalpi değişimi. (6.6)

**standart tepkime entropisi** ( $\Delta S^\circ_{tp}$ ). Bir tepkime standart hal koşullarında gerçekleştiğinde meydana gelen entropi değişimi. (17.4)

**stereolizomerler**. Aynı tür ve sayıda atomun aynı dizilimde fakat farklı uzaysal düzenlemelerle birbirine bağlanması ile oluşan bileşikler. (23.4)

**stokiyometri**. Bir kimyasal tepkimede tepkenler ve ürünler arasındaki nicel ilişki. (3.8)

**stokiyometrik miktar**. Denkleştirilmiş bir kimyasal tepkimede yer alan ürün ve tepkenlerin tam olarak mol miktarları. (3.9)

**stratosfer**. Dünyadan yaklaşık 50 km uzaklıkta, troposferden yukarıya doğru uzanan atmosfer bölgesi. (20.1)

**sulu çözelti**. Çözücüsü su olan çözelti. (4.1)

**süblimleşme**. Moleküllerin katı fazdan doğrudan (buhar) gaz fazına geçmesi. (11.8)

**sübstitüsyon tepkimesi**. Bir atom veya atom grubunun diğer bir moleküldeki bir atom veya atom grubu ile değişme tepkimesi. (24.3)

**şiddet özelliği**. Madde miktarına bağlı olmayan özellik. (1.6)

## T

**tampon çözelti**. (a) Zayıf bir asit ve onun tuzu ya da (b) zayıf bir baz ve onun tuzunu içeren çözelti. Tampon çözelti az miktarlarda asit veya baz eklendiği zaman pH değişimlerine karşı koyabilme özelliğine sahiptir. (16.3)

**tek atomlu iyon**. Sadece bir atom içeren iyon. (2.5)

**tek moleküllü tepkime**. Tek bir molekülün tepkimeye girdiği basit bir süreç. (13.5)

**tek protonlu asit**. İyonlaştığında her bir birimi bir hidrojen iyonu veren asit. (4.3)

**tekli bağ**. Bir elektron çifti tarafından iki atomun bir arada tutulması. (9.4)

**temel hal (veya seviye)**. Bir sistemin en düşük enerjili hali. (7.3)

**tepken**. Bir kimyasal tepkimede tepkimeye giren madde. (3.7)

**tepkime derecesi**. Hız eşitliğinde yer alan tepken derişimlerinin üssel değerlerinin toplamı. (13.2)

**tepkime entalpisi** ( $\Delta H_{tp}$ ). Ürünlerin ve tepkenlerin entalpileri arasındaki fark. (6.4)

**tepkime hızı**. Tepkenlerin veya ürünlerin derişimlerinin zamanla değişimi. (13.1)

**tepkime mekanizması**. Ürün oluşumunu sağlayan basit süreçler dizisi. (13.5)

**tepkime oranı** ( $Q_r$ ). Denge olmayan tepkimede türlerin stokiyometrik katsayıları üssel dereceleri olacak şekilde, ürünlerin derişimlerinin tepkenlerin derişimlerine oranına eşit olan sayı. (14.4)

**tepkimenin moleküleritesi**. Basit bir süreçte tepkimeye katılan moleküllerin sayısı. (13.5)

**termodinamiğin birinci yasası**. Enerji bir şekilden başka bir şekle dönüştürülebilir ancak yok ya da var edilemez. (6.3)

**termodinamiğin ikinci yasası**. İstemli olaylarda evrenin entropisi artar, denge halindeki bir olayda ise değişmeden kalır. (17.4)

**termodinamiğin üçüncü yasası**. Mutlak sıfır sıcaklığında kusursuz bir kristalin entropisi sıfırdır. (17.4)

**termodinamik**. Isı ve diğer enerji türlerinin birbirlerine dönüşümünü inceleyen alan. (6.3)

**termokimya**. Kimyasal tepkimelerdeki ısı değişimlerinin incelenmesi. (6.2)

**termokimyasal eşitlik**. Hem kütle ve hem de entalpi ilişkisini bir arada gösteren eşitlik. (6.4)

**termosfer**. Yükseklik ile birlikte sıcaklığın arttığı atmosfer bölgesi. (20.1)

**tersinir tepkime**. Her iki yönde de gerçekleşebilen tepkime. (4.1)

**titrasyon**. Derişimi tam olarak bilinen bir çözeltinin derişimi bilinmeyen başka bir çözeltiye, iki çözelti arasındaki kimyasal tepkime tamamlanana kadar damlalar halinde eklenmesi. (4.7)

**toprak alkali metaller**. 2A Grubu elementleri (Be, Mg, Ca, Sr, Ba ve Ra). (2.4)

**transuranyum elementler**. Atom numarası 92'den büyük olan elementler. (19.4)

**troposfer**. Havanın toplam kütlelerinin yaklaşık % 80'ini ve atmosferdeki su buharının önemli bir kısmını içeren atmosfer tabakası. (20.1)

**tuz**. Katyonlardan  $H^+$ , anyonlardan  $OH^-$  veya  $O^{2-}$  dışındaki iyonlardan oluşan iyonik bileşik. (4.3)

**tuz hidrolizi**. Bir tuz anyonun veya katyonun (ya da her ikisinin) su ile tepkimesi. (15.10)

## U-Ü

**uçucu**. Ölçülebilir buhar basıncı olan. (12.6)

**uçucu olmayan**. Ölçülebilir buhar basıncına sahip olmayan. (12.6)

**Uluslararası Birim Sistemi (SI)**. Metrik birimleri temel alan bir birim sistemi. (1.7)

**uyarılmış hal (veya seviye)**. Temel halden daha yüksek enerjili hal. (7.3)

**üç moleküllü tepkimeler**. Basit süreci üç molekül içeren tepkimeler. (13.5)

**üç protonlu asitler**. İyonlaştığında her birimi üç hidrojen iyonu veren asit. (4.3)

**üçlü bağ**. Üç elektron çifti tarafından iki atomun bir arada tutulması. (9.4)

**üçlü bileşikler**. Üç elementten oluşan bileşikler. (2.7)

**üçlü nokta**. Bir bileşiğin gaz, sıvı ve katı fazının dengede olduğu nokta. (11.9)

**ürün**. Kimyasal bir tepkime sonucunda oluşan madde. (3.7)

## V

**van der Waals eşitliği**. İdeal olmayan gazların  $P$ ,  $V$  ve  $T$  ilişkilerini açıklayan eşitlik. (5.8)

**van der Waals kuvvetleri**. Dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve dağılma kuvvetleri. (11.2)

**Van't Hoff faktörü** ( $\Delta$ ). Ayrışma işleminden sonra çözeltide bulunan gerçek tanecik sayısının başlangıçta çözeltide çözünmüş olarak bulunan formül sayısına oranı. (12.7)

**Viskozite**. Sıvıların akmaya karşı dirençlerinin ölçüsü. (11.3)

## X

**X-ışını kırınımı**. Düzenli kristal bir katının birimlerinde, X-ışınının saçılması. (11.5)

## Y

**yakıt pili**. İşlevselliğini koruyabilmek için sürekli tepken gerektiren galvanik hücre. (18.6)

**yalın elektron çifti**. Kovalent bağ oluşumuna katılmayan değerlik elektronları. (9.4)

**yalıtılmış sistem**. Çevresi ile madde ya da enerji aktarımına izin vermeyen sistem. (6.2)

**yalıtkan**. Elektrik akımını iletemeyen madde. (21.3)

**yanma tepkimesi**. Bir maddenin oksijenle tepkimeye girerek alev oluşturduğu, çoğu



kez ısı ve ışık yaydığı tepkime. (4.4)

**yapısal formül.** Bir molekülde atomların birbirlerine nasıl bağlandıklarını gösteren kimyasal bir formül. (2.6)

**yapısal izomerler.** Aynı molekül formülüne fakat farklı yapılara sahip moleküller. (24.2)

**yarı geçirgen zar.** Çözücü moleküllerinin geçişine izin veren, ancak çözünen molekülleri geçirmeyen zar. (12.6)

**yarı hücre tepkimeleri.** Elektrotlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri. (18.2)

**yarı iletkenler.** Normalde elektriği iletmeyen ancak sıcaklık yükseltildiğinde veya safsızlık eklendiğinde iletkenliğinde önemli derecede artış gösteren elementler. (21.3)

**yarı tepkime.** Yükseltgenme ya da indirgenme olaylarına katılan elektronları açıkça gösteren tepkime. (4.4)

**yarılanma ömrü ( $t_{1/2}$ ).** Bir tepkenin başlangıç derişiminin yarıya inmesi için gerekli süre. (13.3)

**yasa.** Aynı şartlar altında her zaman aynı olan durumlar arasındaki ilişkileri açıklayan

sözel ya da matematiksel kısa ifadeler. (1.3)

**yavaşlatıcı (moderatör).** Nötronların kinetik enerjisini azaltan madde. (19.5)

**yayılma spektrumu.** Bir maddenin yayınladığı elektromanyetik ışımanın çizgi ya da sürekli spektrumu. (7.3)

**yer değiştirme tepkimesi.** Bir bileşikteki atom veya iyonun diğer bir elementin atomlarıyla yer değiştirdiği tepkimeler. (4.4)

**yoğunlaşma.** Gaz halden sıvı hale geçme olayı. (11.8)

**yoğunluk.** Bir maddenin kütlesinin hacmine bölümü. (1.6)

**yükseltgen.** Bir maddeden elektron kabul edebilen veya bir maddenin yükseltgenme sayısını arttıran madde. (4.4)

**yükseltgenme basamağı.** Bkz Yükseltgenme sayısı.

**yükseltgenme indirgenme tepkimesi.** Elektron transferinin olduğu veya tepkimede yer alan maddelerin yükseltgenme sayısının değiştiği tepkimeler. (4.4)

**yükseltgenme sayısı.** Bir moleküldeki atomun elektronlarını tamamıyla aktardığında sahip olduğu yük sayısı (elektronegatiflik farkı ile belirtilen). (4.4)

**yükseltgenme tepkimesi.** Bir redoks tepkimesinde elektron kaybını içeren yarı tepkime. (4.4)

**yüzde bileşim.** Bir bileşikteki her bir elementin kütlece yüzdesi. (3.5)

**yüzde verim.** Bir tepkimenin gerçek veriminin kuramsal verime oranının %100 ile çarpımı. (3.10)

**yüzey gerilimi.** Sıvının yüzey alanını bir birim arttırmak ya da genişletmek için gerekli enerji miktarı. (11.3)

## Z

**zayıf asit.** Suda kısmen iyonlaşan zayıf elektrolit olan asit. (15.4)

**zayıf baz.** Suda kısmen iyonlaşan zayıf elektrolit olan baz. (15.4)

# Yanıtlar

## Çift Sayılı Problemler

### Bölüm 1

**1.4** 1.4 (a) Hipotez. (b) Yasa. (c) Kuram. **1.12** (a) Fiziksel değişim. (b) Kimyasal değişim. (c) Fiziksel değişim. (d) Kimyasal değişim. (e) Fiziksel değişim. **1.14** (a) Cs. (b) Ge. (c) Ga. (d) Sr. (e) U. (f) Se. (g) Ne. (h) Cd. **1.16** (a) Homojen karışım. (b) Element. (c) Bileşik. (d) Homojen karışım. (e) Heterojen karışım. (f) Heterojen karışım. (g) Element. **1.22** 71.2 g. **1.24** (a) 41°C. (b) 11,3 °F. (c)  $1.1 \times 10^4$ °F. (d) 233°C. **1.26** (a) -196°C. (b) -269°C. (c) 328°C. **1.30** (a) 0.0152. (b) 0.0000000778. **1.32** (a)  $1.8 \times 10^{-2}$ . (b)  $1.14 \times 10^{10}$ . (c)  $-5 \times 10^4$ . (d)  $1.3 \times 10^3$ . **1.34** (a) Bir. (b) Üç. (c) Üç. (d) Dört. (e) İki ya da üç. (f) Bir. (g) Bir ya da iki. **1.36** (a) 1.28. (b)  $3.18 \times 10^{-3}$  mg. (c)  $8.14 \times 10^7$  dm. (d) 3.8 m/s. **1.38** X terzisinin ölçümleri en kesindir. Y terzisinin ölçümleri en az doğruluk ve kesinliktedir. Z terzisinin ölçümleri en yüksek doğruluğa sahiptir. **1.40** (a)  $1.10 \times 10^8$  mg. (b)  $6.83 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>. (c)  $7.2 \times 10^3$  L. (d)  $6.24 \times 10^{-8}$  lb. **1.42**  $3.1557 \times 10^7$  s. **1.44** (a) 118 in/s. (b)  $1.80 \times 10^2$  m/min. (c) 10.8 km/h. **1.46** 178 mph. **1.48**  $3.7 \times 10^{-3}$  g Pb. **1.50** (a)  $1.5 \times 10^2$  lb. (b)  $4.4 \times 10^{17}$  s. (c) 2.3 m. (d)  $8.86 \times 10^4$  L. **1.52**  $6.25 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>. **1.54** (a) Kimyasal. (b) Kimyasal. (c) Fiziksel. (d) Fiziksel. (e) Kimyasal. **1.56** 2.6 g/cm<sup>3</sup>. **1.58** 9.20 cm. **1.60** 767 mph. **1.62** 0 C'nin altında sıvı, buzdan daha az yoğun olmalıdır. **1.64**  $2.3 \times 10^3$  cm<sup>3</sup>. **1.66** 6.4c. **1.68** 73°S. **1.70** (a)  $8.6 \times 10^3$  L hava/gün. (b) 0.018 L CO/gün. **1.72** 26.700.000 basketbol topu. **1.74**  $7.0 \times 10^{20}$  L. **1.76** 88 lb; 40 kg. **1.78** O:  $4.0 \times 10^4$  g; C:  $1.1 \times 10^4$  g; H:  $6.2 \times 10^3$  g; N:  $2 \times 10^3$  g; Ca:  $9.9 \times 10^2$  g; P:  $7.4 \times 10^2$  g. **1.80** 4,6 × 10<sup>20</sup>C: 8,6 × 10<sup>20</sup>F. **1.82**  $2.4 \times 10^{12}$  dolar. **1.84**  $5.4 \times 10^{22}$  Fe atomu. **1.86** 29 kez. **1.88**  $1.450 \times 10^{-2}$  mm. **1.90**  $1.3 \times 10^3$  mL. **1.92** (a) 11.063 mL. (b) 0.78900 g/mL. (c) 7.140 g/mL. **1.94** 0,88 s. **1.96** (a) 327 L CO. (b)  $5.0 \times 10^{-8}$  g/L. (c)  $1.20 \times 10^3$  µg/mL. **1.98** 0,853 cm. **1.100**  $4.97 \times 10^4$  g. **1.102** 2,413 g/mL. **1.104** Cam şişe çatlar.

### Bölüm 2

**2.8** 0.12 mil. **2.14** 145. **2.16** N(7,8,7); S(16,17,16); Cu(29,34,29); Sr(38,46,38); Ba(56,74,56); W(74,112,74); Hg(80,122,80). **2.18** (a) <sup>180</sup>W. (b) <sup>201</sup>Hg. **2.24** (a) Metalik karakter bir grup içinde yukarıdan aşağıya doğru artar. (b) Metalik karakter periyot boyunca soldan sağa doğru azalır. **2.26** F ve Cl; Na ve K; P ve N. **2.32** (a) İki atomlu molekül ve bileşik. (b) Çok atomlu molekül ve bileşik. (c) Çok atomlu molekül ve element. **2.34** (a) H<sub>2</sub> ve F<sub>2</sub>. (b) HCl ve CO. (c) S<sub>8</sub> ve P<sub>4</sub>. (d) H<sub>2</sub>O ve C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (sukroz, çay şekeri). **2.36** (proton, elektron): K<sup>+</sup> (19,18); Mg<sup>2+</sup> (12,10); Fe<sup>3+</sup> (26,23); Br<sup>-</sup> (35,36); Mn<sup>2+</sup> (25,23); C<sup>4+</sup> (6,10); Cu<sup>2+</sup> (29,27). **2.44** (a) CuBr. (b) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (c) Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. (d) Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **2.46** (a) AlBr<sub>3</sub>. (b) NaSO<sub>2</sub>. (c) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (d) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. **2.48** C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. **2.50** İyonik: NaBr, BaF<sub>2</sub>, CsCl. Moleküler: CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, ICl, NF<sub>3</sub>. **2.58** (a) Potasyum hipoklorit. (b) Gümüş karbonat. (c) Demir(II) klorür. (d) Potasyum permanganat. (e) Sezyum klorat. (f) Hipoyodöz asit. (g) Demir(II) oksit. (h) Demir(III) oksit. (i) Titanyum(IV) klorür. (j) Sodyum hidrür. (k) Lityum nitrit. (l) Sodyum oksit. (m) Sodyum peroksit. (n) Demir(III) klorür hekzahidrat. **2.60** (a) CuCN. (b) Sr(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

(c) HBrO<sub>4</sub>. (d) HI(suda). (e) Na<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub>. (f) PbCO<sub>3</sub>. (g) SnF<sub>2</sub>. (h) P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>. (i) HgO. (j) Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. (k) SeF<sub>6</sub>. **2.62** (a) diazot pentaoksit (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). (b) bor triflorür (BF<sub>3</sub>). (c) dialuminyum heksabromür (Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>). **2.64** (a) <sup>52</sup>Mn. (b) <sup>226</sup>Rn. (c) <sup>107</sup>Ag. (d) <sup>127</sup>I. (e) <sup>239</sup>Pu. **2.66** (c) Genellikle bir atomun elektriksel yükünün değişmesi onun kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. **2.68** I. **2.70** NaCl iyonik bir bileşiktir. Molekül oluşturmaz. **2.72** (b), (c), (e), (f), (g), (j), (k) elementtir. (b), (f), (g), (k): Moleküldür fakat bileşik değildir. (i), (l) Bileşiktir fakat molekül değildir. (a), (d), (h) Bileşik ve moleküldür. **2.74** (a) Ne: 10 p, 10 n. (b) Cu: 29 p, 34 n. (c) Ag: 47 p, 60 n. (d) W: 74 p, 108 n. (e) Po: 84 p, 119 n. (f) Pu: 94 p, 140 n. **2.76** (a) Cu. (b) P. (c) Kr. (d) Cs. (e) Al. (f) Sb. (g) Cl. (h) Sr. **2.78** (a) Parçacık saçılma büyüklüğü mevcut protonların sayısına bağlıdır. (b) Çekirdek yoğunluğu:  $3.25 \times 10^{14}$  g/cm<sup>3</sup>; elektronlar tarafından işgal edilen boşluk yoğunluğu:  $3.72 \times 10^4$  g/cm<sup>3</sup>tür. Sonuçlar Rutherford modelini desteklemektedir. **2.80** Asetaminofenin hem basit hem molekül formülü C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>'dir. **2.82** (a) Kalay(IV) klorür. (b) Bakır(I) oksit. (c) Kobalt(II) nitrat. (d) Sodyum dikromat. **2.84** (a) İyonik bileşikler metalik ve ametalik elementler arasında oluşur. (b) Geçiş metalleri, lantanitler ve aktinitler. **2.86** <sup>23</sup>Na. **2.88** Hg ve Br<sub>2</sub>. **2.90** H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. **2.92** He, Ne, ve Ar kimyasal olarak inerttir ve diğer elementler ile tepkime vermezler. **2.94** Ra. U-238'in radyoaktif bozunma ürünüdür. **2.96** <sup>77</sup>Se<sup>2-</sup>. **2.98** (a) NaH, sodyum hidrür. (b) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dibor trioksit. (c) Na<sub>2</sub>S, sodyum sülfür. (d) AlF<sub>3</sub>, alüminyum florür. (e) OF<sub>2</sub>, oksijen diflorür. (f) SrCl<sub>2</sub>, stronsiyum klorür. **2.100** NF<sub>3</sub> (azot triflorür), PBr<sub>3</sub> (fosfor pentabromür), SCl<sub>2</sub> (kükürt diklorür). **2.102** 1. sıra: Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 2. sıra: Sr<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, stronsiyum klorür. 3. sıra: Fe(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, demir(III) nitrit. 4. sıra: Mn<sup>2+</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 5. sıra: Sn<sup>4+</sup>, Br<sup>-</sup>, kalay(IV) bromür. 6. sıra: Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, kobalt(II)fosfat. 7. sıra: Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, civa(I) iyodür. 8. sıra: Cu<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, bakır(I) karbonat. 9. sıra: Li<sup>+</sup>, N<sup>3-</sup>, Li<sub>3</sub>N. 10. sıra: Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, alüminyum sülfür. **2.104**  $1.91 \times 10^8$  g. Kütle tespit edilemeyecek kadar küçüktür. **2.106** (a) Kürenin hacmi  $V = (4/3)\pi r^3$  formülü ile hesaplanır. Hacim aynı zamanda mevcut nötron ve proton sayısı veya atom numarası (A) ile de orantılıdır. Bu yüzden,  $r^3 \propto A$  veya  $r \propto A^{1/3}$ 'tür. (b)  $5.1 \times 10^{44}$  m<sup>3</sup>. (c) Çekirdek atom hacminin sadece  $3.5 \times 10^{-11}$  lük kısmını işgal eder. Sonuçlar Rutherford modelini destekler. **2.108** (a) Evet. (b) Etan: CH<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Asetilen: CH ve C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. **2.110** Mangan (Mn). **2.112** Soldan sağa: klorik asit, nitroz asit, hidrosiyanik asit ve sülfirik asit. **2.114** XY<sub>2</sub>. X muhtemelen 4B veya 4A grubunda ve Y ise muhtemelen 6A grubundadır. Örnekler: titanyum(IV) oksit (TiO<sub>2</sub>), kalay(IV) oksit (SnO<sub>2</sub>) ve kurşun(IV) oksit (PbO<sub>2</sub>).

### Bölüm 3

**3.6** %7,5 ve %92,5. **3.8**  $5.1 \times 10^{24}$  akb. **3.12**  $5.8 \times 10^3$  ışık yılı. **3.14**  $9.96 \times 10^{15}$  mol Co. **3.16**  $3.01 \times 10^3$  g Au. **3.18** (a)  $1.244 \times 10^{22}$  g/As atomu. (b)  $9.746 \times 10^{23}$  g/Ni atomu. **3.20**  $6.0 \times 10^{20}$  Cu atomu. **3.22** Pb. **3.24** (a) 73.89 g. (b) 76.15 g. (c) 119.37 g. (d) 176.12 g. (e) 101.11 g. (f) 100.95 g. **3.26**  $6.69 \times 10^{21}$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> molekülü. **3.28** C:  $1.10 \times 10^{26}$  atom; S:  $5.50 \times 10^{25}$  atom; H:  $3.30 \times 10^{26}$  atom; O:  $5.50 \times 10^{25}$  atom. **3.30**  $8.56 \times 10^{22}$  molekül. **3.34** 7. **3.40** C: %10.06; H: %0.8442; Cl: %89.07.



**3.42**  $\text{NH}_3$ . **3.44**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ . **3.46** 39,3 g S. **3.48** 5,97 g F. **3.50** (a)  $\text{CH}_2\text{O}$ . (b) KCN. **3.52**  $\text{C}_6\text{H}_6$ . **3.54**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{NNa}$ . **3.60** (a)  $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ . (b)  $2\text{KNO}_3 \longrightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ . (c)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . (d)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (e)  $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . (f)  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$ . (g)  $2\text{HCl} + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . (h)  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ . (i)  $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . (j)  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (k)  $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$ . (l)  $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . (m)  $\text{S} + 6\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (n)  $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \longrightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . **3.64** (d). **3.66** 1,01 mol. **3.68** 20 mol. **3.70** (a)  $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (b) 78,3 g. **3.72** 255,9 g; 0,324 L. **3.74** 0,294 mol. **3.76** (a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . (b) 20 g. **3.78** 18,0 g. **3.82** 1 mol  $\text{H}_2$  artar ve 6 mol  $\text{NH}_3$  oluşur. **3.84** (a)  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . (b) 5,23 g  $\text{NH}_3$ ; 21,0 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . **3.86** HCl: 23,4 g. **3.90** (a) 7,05 g. (b) % 92,9. **3.92**  $3,48 \times 10^3$  g. **3.94** 8,55 g; %76,6. **3.96**  $^{85}\text{Rb}$ : %72,1;  $^{87}\text{Rb}$ : %27,9. **3.98** (b). **3.100** (a)  $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 \longrightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . (b)  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . (c)  $6\text{Li} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$ . (d)  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$ . (e)  $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . **3.102**  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . **3.104** 18,7 g. **3.106** (a) 0,212 mol. (b) 0,424 mol. **3.108** 18. **3.110**  $2,4 \times 10^{23}$  atom. **3.112** 65,4 akb; Zn. **3.114** %89,5. **3.116**  $\text{CH}_2\text{O}$ :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . **3.118** 51,9 g/mol; Cr. **3.120**  $1,6 \times 10^4$  g/mol. **3.122** NaBr: %24,03;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : %75,97. **3.124**  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . **3.126** Ca: %38,76; P: %19,97; O: %41,27. **3.128** Evet. **3.130**  $2,01 \times 10^{21}$  molekül. **3.132** 16,00 akb. **3.134** (e). **3.136**  $\text{PtCl}_2$ ;  $\text{PtCl}_4$ . **3.138** (a) 12 g; 28 mL. (b) 15 g. **3.140** (a) X:  $\text{MnO}_2$ ; Y:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . (b)  $3\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ . **3.142**  $6,1 \times 10^5$  ton. **3.144**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_5\text{O}$ . C: %19,53; H: %1,093; Cl: %19,21; F: %51,49; O: %8,672. **3.146**  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (magnezyum nitrit). **3.148**  $\text{PbC}_8\text{H}_{20}$ . **3.150** (a)  $4,3 \times 10^{22}$  atom. (b)  $1,6 \times 10^2$  pm. **3.152** 28,97 g/mol. **3.154** (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . (b) 396 g  $\text{FeCl}_3$ . **3.156** (a)  $\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO} + 7\text{H}_2$ . (b)  $9,09 \times 10^2$  kg. **3.158** (a) Sadece bir tepken bulunur, bu yüzden “sınırlayıcı tepken” kullanımı gereksizdir. (b) “Sınırlayıcı tepken” terimi genellikle sadece tek bir tepken için geçerlidir. **3.160** (a) 0,47 dolar/kg. (b) 0,631 kg  $\text{K}_2\text{O}$ . **3.162** BaBr<sub>2</sub>. **3.164** NaCl: %32,17;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : %20,09;  $\text{NaNO}_3$ : %47,75.

## Bölüm 4

**4.8** (c). **4.10** (a) Kuvvetli elektrolit. (b) Elektrolit olmayan. (c) Zayıf elektrolit. (d) Kuvvetli elektrolit. **4.12** (b) ve (c). **4.14** HCl, benzende iyonlaşmaz. **4.18** (b). **4.20** (a) Çözünmez. (b) Çözünür. (c) Çözünür. (d) Çözünmez. (e) Çözünür. **4.22** (a) İyonik:  $2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{ZnS} + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ . Net iyonik eşitlik:  $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{ZnS}$ . (b) İyonik:  $6\text{K}^+ + 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Sr}^{2+} + 6\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{KNO}_3$ . Net iyonik eşitlik:  $3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . (c) İyonik:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{NO}_3^-$ . Net iyonik eşitlik:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ . **4.24** (a) Klorit iyonları ilavesi. (b) Hidroksit iyonları ilavesi. (c) Karbonat iyonları ilavesi. (d) Sülfat iyonları ilavesi. **4.32** (a) Brønsted bazı. (b) Brønsted bazı. (c) Brønsted asidi. (d) Brønsted bazı ve Brønsted asidi. **4.34** (a) İyonik:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{K}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ; Net iyonik eşitlik:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ . (b) İyonik:  $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; Net iyonik eşitlik:  $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ . (c) İyonik:  $2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ; Net iyonik eşitlik:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ . **4.44** (a)  $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ ;  $\text{O}_2 + 4e^- \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$ . Yükseltgen reaktif:  $\text{O}_2$ ; indirgen reaktif: Fe. (b)  $2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$ ;  $\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ .

Yükseltgen reaktif:  $\text{Cl}_2$ ; indirgen reaktif: Br<sup>-</sup>. (c)  $\text{Si} \longrightarrow \text{Si}^{4+} + 4e^-$ ;  $\text{F}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-$ . Yükseltgen reaktif  $\text{F}_2$ ; İndirgen reaktif: Si. (d)  $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ ;  $\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ . Yükseltgen reaktif:  $\text{Cl}_2$ ; İndirgen reaktif:  $\text{H}_2$ . **4.46** (a) +5. (b) +1. (c) +3. (d) +5. (e) +5. (f) +5. **4.48** Hepsi sıfır. **4.50** (a) -3. (b) -1/2. (c) -1. (d) +4. (e) +3. (f) -2. (g) +3. (h) +6. **4.52** Li ve Ca. **4.54** (a) Tepkime gerçekleşmez. (b) Tepkime gerçekleşmez. (c)  $\text{Mg} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{MgSO}_4 + \text{Cu}$ . (d)  $\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{KCl}$ . **4.56** (a) Birleşme. (b) Bozunma. (c) Yer değiştirme. (d) Disproporsinasyon (Aynı elementin hem yükseltgenmesi hem de indirgenmesi). **4.58**  $\text{O}_2^-$ . **4.62** 15,0 g  $\text{NaNO}_3$  yeterince suda çözülüp 250 mL'ye tamamlanır. **4.64** 10,8 g. **4.66** (a) 1,37 M. (b) 0,426 M. (c) 0,716 M. **4.68** (a) 6,50 g. (b) 2,45 g. (c) 2,65 g. (d) 7,36 g. (e) 3,95 g. **4.70** 11,83 g. **4.74** 0,0433 M. **4.76** 126 mL. **4.78** 1,09 M. **4.82** %35,73. **4.84** 0,00975 M. **4.90** 0,217 M. **4.92** (a) 6,00 mL. (b) 8,00 mL. **4.96**  $9,44 \times 10^3$  g. **4.98** 0,06020 M. **4.100** 6,15 mL. **4.102** 0,232 mg. **4.104** (i) Sadece oksijen yanmayı destekler. (ii) Sadece  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  (beyaz çökelek) oluşturmak üzere  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (suda) ile tepkimeye girer. **4.106** 1,26 M. **4.108** (a) 15,6 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . (b)  $[\text{Al}^{3+}] = 0,250 \text{ M}$ ,  $[\text{NO}_3^-] = 2,25 \text{ M}$ ,  $[\text{K}^+] = 1,50 \text{ M}$ . **4.110** 0,171 M. **4.112** 0,115 M. **4.114** Ag: 1,25 g; Zn: 2,12 g. **4.116** 0,0721 M NaOH. **4.118** 24,0 g/mol; Mg. **4.120** 2. **4.122** 1,72 M. **4.124** Sadece Fe(II) iyonları  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile yükseltgenir ve bu yüzden çözelti mor renkten renksiz hale gelebilir. **4.126** İyonlar  $\text{BaSO}_4$  çökeleği olarak ayrılır. **4.128**  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . **4.130** (i) İletkenlik testi. (ii) Sadece NaCl, AgCl çökeleği oluşturmak üzere  $\text{AgNO}_3$  ile tepkimeye girer. **4.132**  $\text{Cl}^-$  iyonu elektron alamaz. **4.134** Tepkime çok şiddetlidir. **4.136** Sodyum bikarbonat kullanılır:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . NaOH kostik bir maddedir ve bu şekilde kullanılması güvenli değildir. **4.138** (a) İletkenlik. AgCl oluşturmak üzere  $\text{AgNO}_3$  ile tepkimeye girer. (b) Suda çözünür. Elektrolit değildir. (c) Asitlerin özelliklerine sahiptir. (d) Çözünür.  $\text{CO}_2$  oluşturacak şekilde asitlerle tepkimeye girer. (e) Çözünür, kuvvetli elektrolittir.  $\text{CO}_2$  oluşturacak şekilde asitlerle tepkimeye girer. (f) Zayıf elektrolit ve zayıf asit. (g) Suda çözünür.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  çökeleği oluşturmak üzere NaOH ile tepkimeye girer. (h) Kuvvetli elektrolit ve kuvvetli baz. (i) Karakteristik koku. Zayıf elektrolit ve zayıf baz. (j) Çözünmez. Asitler ile tepkimeye girer. (k) Çözünmez.  $\text{CO}_2$  üretecek şekilde asitler ile tepkimeye girer. **4.140** NaCl: %44,11; KCl: %55,89. **4.142** (a)  $\text{AgOH(k)} + \text{HNO}_3(\text{suda}) \longrightarrow \text{AgNO}_3(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O(s)}$ . **4.144** 1,33 g. **4.146** %56,18. **4.148** (a) 1,40 M. (b) 4,96 g. **4.150** (a)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . (b) %97,99. **4.152** Sıfır. **4.154** %0,224. Evet. **4.156** (a)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ . (b)  $2\text{KClO}_3 \longrightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ . (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (d)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . **4.158** Evet. **4.160** (a)  $8,316 \times 10^{-7} \text{ M}$ . (b)  $3,286 \times 10^{-5} \text{ g}$ . **4.162**  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0920 \text{ M}$ .  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0680 \text{ M}$ . **4.164** (a) Çökeltme:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ ; asit-baz:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; yükseltgenme-indirgenme:  $\text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$ . (b) NaOH, CaO'den daha pahalıdır. (c) Dolomit ilave Mg sağlar. **4.166**  $\text{D} < \text{A} < \text{C} < \text{B}$ . D = Au. A = Cu. C = Zn. B = Mg. **4.168** (a)  $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{BaSO}_4$ . (b) 14,6 g  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 35,0 g  $\text{BaSO}_4$ .  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,0417 \text{ M}$ .

## Bölüm 5

**5.14** 0,797 atm; 80,8 kPa. **5.18** (1) b. (2) a. (3) c. (4) a. **5.20** 53 atm. **5.22** (a) 0,69 L. (b) 61 atm. **5.24**  $1,3 \times 10^2 \text{ K}$ . **5.26**  $\text{ClF}_3$ . **5.32** 6,2 atm. **5.34** 745 K. **5.36** 1,9 atm. **5.38** 0,82 L. **5.40** 45,1 L. **5.42**  $6,1 \times 10^3 \text{ atm}$ . **5.44** 35,1 g/mol. **5.46**  $\text{N}_2$ :  $2,1 \times 10^{22}$ ;  $\text{O}_2$ :  $5,7 \times 10^{21}$ ; Ar:  $3 \times 10^{20}$ . **5.48** 2,98 g/L. **5.50**  $\text{SF}_4$ . **5.52**  $\text{F}_2$ : %59,7;  $\text{Cl}_2$ : %40,3. **5.54** 370 L. **5.56** %88,9. **5.58**  $\text{M} + 3\text{HCl} \longrightarrow (3/2)\text{H}_2 + \text{MCl}_3$ ;  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ . **5.60**  $2,84 \times 10^2 \text{ mol CO}_2$ ; %94,7. Safsızlıklar  $\text{CO}_2$



üretilen şekilde HCl ile tepkimeye girmemelidir. **5.62**  $1.71 \times 10^3$  L. **5.64** %86.0. **5.68** (a) 0.89 atm. (b) 1.4 L. **5.70** 349 mmHg. **5.72** 19.8 g. **5.74**  $H_2$ : 650 mmHg;  $N_2$ : 217 mmHg. **5.76** (a) Sağdaki kutu. (b) Soldaki kutu. **5.82**  $N_2$ : 472 m/s;  $O_2$ : 441 m/s;  $O_3$ : 360 m/s. **5.84** 2.8 m/s; 2.7 m/s. Karesi değerin daha büyük olmasını sağlar. **5.86** 1.0043. **5.88** 4. **5.94** Hayır. **5.96** Ne. **5.98**  $C_6H_6$ . **5.100** 445 mL. **5.102** (a) 9.53 atm. (b)  $Ni(CO)_4$  bileşiği CO verecek şekilde bozunur ve CO basıncı arttırır. **5.104**  $1.30 \times 10^{22}$  molekül;  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ . **5.106**  $5.25 \times 10^{18}$  kg. **5.108** 0.0701 M. **5.110** He: 0.16 atm; Ne: 2.0 atm. **5.112** HCl suda çözünür ve kısmi bir vakum oluşturur. **5.114** 7. **5.116** (a) 61.2 m/s. (b)  $4.58 \times 10^{-4}$  s. (c) 328 m/s; 366 m/s. Atomun hızı 328 m/s'dir ve  $u_{rms}$  ortalama bir değerdir. **5.118**  $2.09 \times 10^4$  g;  $1.58 \times 10^4$  L. **5.120** Kağıt torba içinde  $C_2H_4$ 'ün kısmi basıncı daha yüksektir. **5.122** Basıncı eşitlemek için mürekkep miktarı azaltılır. **5.124** (a)  $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ . (b) 0.0821 L atm/K mol. **5.126**  $C_6H_6$ . **5.128** Düşük atmosfer basıncı zararlı gazların ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) maden dışına çıkmasını engeller ve işçi boğulur. **5.130**  $Br_2$  (159.8 g/mol; kırmızı);  $SO_3$  (80.07 g/mol; sarı);  $N_2$  (28.02 g/mol; yeşil);  $CH_4$  (16.04 g/mol; mavi). **5.132** (a)  $5 \times 10^{22}$  atm. (b)  $5 \times 10^{20}$  L/g H. **5.134** %91. **5.136**  $1.7 \times 10^{12}$  molekül. **5.138** 4.66 L. **5.140**  $7.0 \times 10^3$  m/s;  $3.5 \times 10^{30}$  J. **5.142**  $2.3 \times 10^3$  L. **5.144**  $1.8 \times 10^2$  mL. **5.146** (a)  $1.09 \times 10^{44}$  molekül. (b)  $1.18 \times 10^{22}$  molekül/nefes. (c)  $2.60 \times 10^{30}$  molekül. (d)  $2.39 \times 10^{14}$ ;  $3 \times 10^8$  molekül. (e) Havanın karışımı tamamlanır, hiçbir molekül atmosfer dışına kaçamaz, metabolizma sırasında hiçbir molekül kullanılmaz. **5.148** 3.7 nm; 0.31 nm. **5.150** 0.54 atm. **5.152**  $H_2$ : 0.5857;  $D_2$ : 0.4143. **5.154** %53.4. **5.156**  $CO$ : %54.4;  $CO_2$ : %45.6. **5.158**  $CH_4$ : 0.789;  $C_2H_6$ : 0.211. **5.160** (a)  $8(4\pi r^3/3)$ . (b)  $(16/3)N_A \pi r^3$ . Dışlanmış hacim atom hacminin 4 katıdır. **5.162**  $CH_4$ . **5.164**  $NO$ . **5.166** (b). **5.168** (i) (b) 8.0 atm. (c) 5.3 atm. (ii)  $P_T = 5.3$  atm.  $P_A = 2.65$  atm.  $P_B = 2.65$  atm. **5.170**  $CH_4$ : 2.3 atm.  $C_2H_6$ : 0.84 atm.  $C_3H_8$ : 1.4 atm.

## Bölüm 6

**6.16** (a) 0. (b) -9.5 J. (c) -18 J. **6.18** 48 J. **6.20**  $-3.1 \times 10^3$  J. **6.26**  $1.57 \times 10^4$  kJ. **6.28** -553.8 kJ/mol. **6.32** 0.237 J/g °C. **6.34** 3.31 kJ. **6.36** 98.6 g. **6.38** 22.39 °C. **6.46**  $O_2$ . **6.48** (a)  $\Delta H^\circ_{ol}[Br_2(s)] = 0$ ;  $\Delta H^\circ_{ol}[Br_2(g)] > 0$ . (b)  $\Delta H^\circ_{ol}[I_2(k)] = 0$ ;  $\Delta H^\circ_{ol}[I_2(g)] > 0$ . **6.50** Ag ve  $O_2$  den  $Ag_2O$  in oluşumu ve Ca ve  $Cl_2$  den  $CaCl_2$ 'ün oluşumu için  $\Delta H^\circ$  değerleri ölçülür. **6.52** (a) -167.2 kJ/mol. (b) -56.2 kJ/mol. **6.54** (a) -1411 kJ/mol. (b) -1124 kJ/mol. **6.56** 218.2 kJ/mol. **6.58** 71.58 kJ/g. **6.60**  $2.70 \times 10^2$  kJ. **6.62** -84.6 kJ/mol. **6.64** -847.6 kJ/mol. **6.72** 11 kJ. **6.74**  $-2.90 \times 10^2$  kJ/mol. **6.76** (a) -336.5 kJ/mol. (b)  $NH_3$ . **6.78** 26.5 kJ/mol. **6.80** 43.6 kJ. **6.82** 0. **6.84** -350.7 kJ/mol. **6.86** -558.2 kJ/mol. **6.88** 0.492 J/g °C. **6.90** İlk tepkime (ekzotermik) ikinci tepkimeyi (endotermik) ilerletmek için kullanılır. **6.92**  $1.09 \times 10^4$  L. **6.94** 4.10 L. **6.96** 5.60 kJ/mol. **6.98** (a). **6.100** (a) 0. (b) -9.1 J. (c) 2.4 L; -48 J. **6.102** (a) Daha fazla gıda ile doldurulmuş dondurucu daha büyük bir kütleye ve bu nedenle de daha büyük ısı kapasitesine sahiptir. (b) Çay ya da kahve daha büyük miktarda su içerir ve şehriye çorbasından daha yüksek özgül ısıya sahiptir. **6.104**  $1.84 \times 10^3$  kJ. **6.106**  $3.0 \times 10^9$ . **6.108** 5.35 kJ/°C. **6.110**  $-5.2 \times 10^6$  kJ. **6.112** (a)  $3.4 \times 10^5$  g. (b)  $-2.0 \times 10^8$  J. **6.114** -86.7 kJ/mol. **6.116** (a)  $1.4 \times 10^2$  kJ. (b)  $3.9 \times 10^2$  kJ. **6.118** (a) -65.2 kJ/mol. (b) -9.0 kJ/mol. **6.120** -110.5 kJ/mol. Bu hem CO hem de  $CO_2$  oluşturacaktır. **6.122** (a) 0.50 J. (b) 32 m/s. (c) 0.12 °C. **6.124** -277.0 kJ/mol. **6.126** 104 g. **6.128** 296 kJ. **6.130**  $9.9 \times 10^8$  J; 304 °C. **6.132** (a)  $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$ . (b)  $1.51 \times 10^3$  kJ. **6.134**  $\Delta U = -5153$  kJ/mol;  $\Delta H = -5158$  kJ/mol. **6.136** -564.2 kJ/mol. **6.138** %96.21. **6.140** (a) CH. (b) 49 kJ/mol. **6.142** (a) Oda sıcaklığındaki su kaynama noktasına kadar ısıtılır. (b) Su kaynama

noktasına kadar ısıtılır. (c) Çevresi ile ısı alışverişinde bulunmayan kalorimetre bombasında (izole bir sistem) gerçekleşen kimyasal bir tepkime. **6.144** -101.3 J. Evet, çünkü döntüştümlü bir süreçtedir. hal fonksiyonundaki değişim sıfır olmalıdır. **6.146** (a) Ekzotermik. (b) Net bir sonuç yoktur. İyonik bağ kırmak için gerekli olan enerji ile hidratlaşma sırasında açığa çıkan enerji arasında bir denge vardır. (c) Net bir sonuç yoktur. A—B bağı kırarak için gereken enerji ve A—C bağının oluşması sırasında açığa çıkan enerji arasında bir denge vardır. (d) Endotermik.

## Bölüm 7

**7.8** (a)  $6.58 \times 10^{14}$ /s. (b)  $1.22 \times 10^8$  nm. **7.10** 2.5 dakika. **7.12**  $4.95 \times 10^{14}$ /s. **7.16** (a)  $4.0 \times 10^2$  nm. (b)  $5.0 \times 10^{19}$  J. **7.18**  $1.2 \times 10^2$  nm (UV). **7.20** (a)  $3.70 \times 10^2$  nm; (b) UV. (c)  $5.38 \times 10^{19}$  J. **7.22**  $8.16 \times 10^{19}$  J. **7.26** Prizma kullanarak. **7.28** Yeryüzündeki bilinen elementlerin yayılma spektrumlarını karşılaştırarak. **7.30**  $3.027 \times 10^{19}$  J. **7.32**  $6.17 \times 10^{14}$ /s; 486 nm. **7.34** 5. **7.40**  $1.37 \times 10^6$  nm. **7.42**  $1.7 \times 10^{23}$  nm. **7.56**  $\ell = 2$ ;  $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ .  $\ell = 1$ ;  $m_\ell = -1, 0, 1$ .  $\ell = 0$ ;  $m_\ell = 0$ . **7.58** (a)  $n = 3$ ,  $\ell = 0$   $m_\ell = 0$ . (b)  $n = 4$ ,  $\ell = 1$   $m_\ell = -1, 0, 1$ . (c)  $n = 3$ ,  $\ell = 2$   $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ . Her durumda  $m_s = +1/2$  ya da  $-1/2$ . **7.60** Sadece yönelimleri farklıdır. **7.62** 6s, 6p, 6d, 6f, 6g ve 6h. **7.64**  $2n^2$ . **7.66** (a) 3. (b) 6. (c) 0. **7.68** H atomunda perdeleme etkisi yoktur. **7.70** (a)  $2s < 2p$ . (b)  $3p < 3d$ . (c)  $3s < 4s$ . (d)  $4d < 5f$ . **7.76** Al:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . B:  $1s^2 2s^2 2p^1$ . F:  $1s^2 2s^2 2p^5$ . **7.78** B(1), Ne(0), P(3), Sc(1), Mn(5), Se(2), Kr(0), Fe(4), Cd(0), I(1), Pb(2). **7.88** [Kr]  $5s^2 4d^5$ . **7.90** Ge: [Ar]  $4s^2 3d^{10} 4p^2$ . Fe: [Ar]  $4s^2 3d^6$ . Zn: [Ar]  $4s^2 3d^{10}$ . Ni: [Ar]  $4s^2 3d^8$ . W: [Xe]  $6s^2 4f^{14} 5d^4$ . Tl: [Xe]  $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$ . **7.92** S<sup>1</sup>. **7.94**  $6.68 \times 10^{16}$  foton. **7.96** (a) Yanlış. (b) Doğru. (c) Yanlış. **7.98** (a) 4e: 2s orbitalinde bir e ve her bir 2p orbitalinde bir e. (b) 6 e: her bir 4p orbitalinde 2 e ve bir 4d ve bir 4f orbitali (c) 10 e: 3d orbitallerinin her birinde 2 e (d) 1 e: 2s orbitalinde bir e. (e) 2 e: 4f orbitalinde 2 e. **7.100** Dalga özelliği. **7.102** (a)  $1.05 \times 10^{25}$  nm. (b) 8.86 nm. **7.104** (a)  $n = 2$ . Olası  $\ell$  değerleri 0'dan  $(n-1)$ 'e kadar tam sayılardır. (b) Olası  $\ell$  değerleri 0, 1, 2 veya 3'tür. Olası  $m_\ell$  değerleri  $-\ell$  ve  $+\ell$  aralığındaki tam sayılardır. **7.106** (a)  $1.20 \times 10^{18}$  foton. (b)  $3.76 \times 10^8$  W. **7.108** 419 nm. Evet. **7.110** Ne. **7.112** He<sup>1</sup>: 164 nm, 121 nm, 109 nm, 103 nm (tümü UV bölgede). H: 657 nm, 487 nm, 434 nm, 411 nm (tümü görünür bölgede). **7.114**  $1.2 \times 10^2$  foton. **7.116**  $2.5 \times 10^{17}$  foton. **7.118** Sarı ışık daha fazla elektron oluşturur; mavi ışık daha yüksek kinetik enerjiye sahip elektronlar oluşturur. **7.120** (a) He. (b) N. (c) Na. (d) As. (e) Cl. Temel hal elektron dağılımı için Çizelge 7.3'e bakınız. **7.122** Elektronun dalga özelliklerini keşfetmiş olabilirler. **7.124**  $7.39 \times 10^2$  nm. **7.126** (a) Yanlış. (b) Yanlış. (c) Doğru. (d) Yanlış. (e) Doğru. **7.128**  $2.0 \times 10^5$  m/s. **7.130** (a) ve (f) Pauli dışlama ilkesini; (b), (d), ve (e) Hund kuralını ihlal eder. **7.132**  $2.8 \times 10^6$  K. **7.134**  $2.76 \times 10^{11}$  m. **7.136** 17.4 pm. **7.138** 0.929 pm;  $3.23 \times 10^{20}$ /s. **7.140**  $n_i = 5$ 'den  $n_f = 3$ 'e. **7.142** (a) B:  $4 \rightarrow 2$ ; C:  $5 \rightarrow 2$ . (b) A: 41.1 nm; B: 30.4 nm. (c)  $2.18 \times 10^{18}$  J. (d) Yüksek  $n$  değerlerinde, enerji seviyeleri birbirine çok yakındır ve sürekli çizgi spektrumuna neden olur. **7.144**  $n = 1$ :  $1.96 \times 10^{17}$  J;  $n = 5$ :  $7.85 \times 10^{19}$  J. 10.6 nm. **7.146**  $9.5 \times 10^5$  m/s. **7.148**  $3.87 \times 10^5$  m/s. **7.150** Fotosentez ve görme. **7.152** 1.06 nm.

## Bölüm 8

**8.20** (a)  $1s^2 2s^2 2p^1 3s^2 3p^5$ . (b) Temel grup elementi (c) Paramanyetik. **8.22** (a) ve (d); (b) ve (e); (c) ve (f). **8.24** (a) 1A Grubu. (b) 5A Grubu. (c) 8A Grubu. (d) 8B Grubu. **8.26** Fe. **8.28** (a) [Ne]. (b) [Ne]. (c) [Ar]. (d) [Ar]. (e) [Ar]. (f) [Ar]  $3d^6$ . (g) [Ar]  $3d^7$ . (h) [Ar]  $3d^{10}$ .



**8.30** (a)  $\text{Cr}^{3+}$ . (b)  $\text{Sc}^{3+}$ . (c)  $\text{Rh}^{3+}$ . (d)  $\text{Ir}^{3+}$ . **8.32**  $\text{Be}^{2+}$  ve  $\text{He}$ :  $\text{F}^-$  ve  $\text{N}^{3-}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{S}^{2-}$  ve  $\text{Ar}$ . **8.38**  $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{P} > \text{Cl}$ . **8.40**  $\text{F}$ . **8.42** En dış yörünge elektronları üzerindeki etkin çekirdek yükü periyot boyunca artar. **8.44**  $\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-} < \text{N}^{3-}$ . **8.46**  $\text{Te}^{2+}$ . **8.48**  $\text{H}$  daha büyüktür. **8.52**  $\text{K} < \text{Ca} < \text{P} < \text{F} < \text{Ne}$ . **8.54**  $\text{Al}$ 'ın  $3p^1$  elektronu,  $1s$ ,  $2s$  ve  $3s$  elektronlarınca etkin bir şekilde perdelenir. **8.56**  $1s^2 2s^2 2p^6$  için 2080 kJ/mol. **8.58**  $8.40 \times 10^6$  kJ/mol. **8.62** En büyük:  $\text{Cl}$ , en küçük:  $\text{He}$ . **8.64**  $ns^1$  elektron dağılımı diğer bir elektronun kabul edilmesine olanak sağlar. **8.68**  $\text{FrOH}$  ve  $\text{Fr}_2\text{O}$ ,  $\text{Fr}_2\text{O}_2$  ile  $\text{FrO}_2$ 'yi oluşturan  $\text{Fr}$  su ve oksijene karşı oldukça reaktif olmalıdır. **8.70** İç yörünge  $d$  elektronlarının yeterince perdelenememesi nedeniyle 1B grubu elementlerinin iyonlaşma enerjisi daha yüksektir. **8.72** (a)  $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{LiOH}$ . (b)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$ . (c)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ . **8.74**  $\text{BaO}$ . **8.76** (a) Brom. (b) Azot. (c) Rubidyum. (d) Magnezyum. **8.78**  $\text{P}^3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ . **8.80**  $\text{M}$  potasyum ( $\text{K}$ ) ve  $\text{X}$  ise brom ( $\text{Br}$ )'dur. **8.82**  $\text{N}$  ve  $\text{O}^-$ ;  $\text{Ne}$  ve  $\text{N}^{3-}$ ;  $\text{Ar}$  ve  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{Zn}$  ve  $\text{As}^{3-}$ ;  $\text{Cs}^+$  ve  $\text{Xe}$ . **8.84** (a) ve (d). **8.86** Sarı-yeşil gaz:  $\text{F}_2$ ; sarı gaz:  $\text{Cl}_2$ ; kırmızı sıvı:  $\text{Br}_2$ ; koyu katı:  $\text{I}_2$ . **8.88** (a)  $\Delta H = 1532$  kJ/mol (b)  $\Delta H = 12405$  kJ/mol. **8.90** Flor. **8.92**  $\text{H}$ . **8.94**  $\text{Li}_2\text{O}$  (bazik);  $\text{BeO}$  (amfoterik);  $\text{B}_2\text{O}_3$  (asidik);  $\text{CO}_2$  (asidik);  $\text{N}_2\text{O}_5$  (asidik). **8.96** Hem  $\text{H}^+$  hem de  $\text{H}^-$  iyonlarını oluşturur;  $\text{H}^+$  tek protondur. **8.98** 0,65. **8.100** %79,9. **8.102** 418 kJ/mol. En uzun dalga boyu kullanılır. **8.104**  $7,28 \times 10^3$  kJ/mol. **8.106**  $\text{X}$ :  $\text{Sn}$  veya  $\text{Pb}$ ;  $\text{Y}$ :  $\text{P}$ ;  $\text{Z}$ : alkali metal. **8.108** 495,9 kJ/mol. **8.110** 343 nm (UV). **8.112** 604,3 kJ/mol. **8.114**  $\text{K}_2\text{TiO}_4$ . **8.116**  $2\text{K}_2\text{MnF}_6 + 4\text{SbF}_5 \longrightarrow 4\text{KSbF}_6 + 2\text{MnF}_3 + \text{F}_2$ . **8.118**  $\text{N}_2\text{O}$  (+1),  $\text{NO}$  (+2),  $\text{N}_2\text{O}_3$  (+3),  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  (+4),  $\text{N}_2\text{O}_5$  (+5). **8.120** Daha büyük etkin çekirdek yükü, elektronların çekirdek tarafından daha kuvvetli tutulması anlamına gelir. Atom yarıçapı daha küçük, iyonlaşma enerjisi daha büyük olacaktır. **8.122** e.n.:  $6,3^\circ\text{C}$ ; k.n.:  $74,9^\circ\text{C}$ . **8.124** Toprak alkali metal. **8.126** (a) Periyodik çizelgenin atom kütlelerine değil atom numarasına dayalı olduğu keşfedilmişti. (b)  $\text{Ar}$ : 39,95 akb;  $\text{K}$ : 39,10 akb. **8.128**  $Z = 119$ :  $[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^1$ . **8.130** 3A Grubu. **8.132** (a)  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{PbH}_4$ . (b)  $\text{RbH}$  daha iyoniktir. (c)  $\text{Ra} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ra(OH)}_2 + \text{H}_2$ . (d)  $\text{Be}$ . **8.134**  $\text{Mg}^{2+}$  en küçük katyondur ve en büyük yük yoğunluğuna sahiptir ve negatif iyonla en yakındır.  $\text{Ba}^{2+}$  ise tam tersidir. Bu nedenle  $\text{Mg}^{2+}$  daha kuvvetli  $\text{Ba}^{2+}$  ise daha zayıf bir şekilde bağlanır. **8.136** Bölümüne bakınız. **8.138** Karbon (elmas). **8.140** 419 nm. **8.142**  $\text{He}$ 'ın birinci iyonlaşma enerjisi  $\text{H}$ 'nin iyonlaşma enerjisinden 2 kat daha düşüktür. Çünkü  $\text{He}$ 'ın yarıçapı  $\text{H}$ 'nin yarıçapından daha büyüktür ve  $\text{He}$ 'daki perdelenme  $Z_{\text{etkin}}$  değerinin 2 kat azalmasına neden olur.  $\text{He}^+$  iyonunda perdelenme yoktur ve daha büyük çekirdek etkileşimi  $\text{He}$ 'ın ikinci iyonlaşma enerjisini  $\text{H}$ 'nin iyonlaşma enerjisinin iki katından daha büyük yapar. **8.144**  $Z_{\text{etkin}}$   $\text{Li}$  (1,26);  $\text{Na}$  (1,84);  $\text{K}$  (2,26).  $Z_{\text{etkin}}$ :  $\text{Li}$  (0,630);  $\text{Na}$  (0,613);  $\text{K}$  (0,565).  $n$  arttıkça  $Z_{\text{etkin}}$  artar. Bu nedenle,  $Z_{\text{etkin}}$  sabit kalmaktadır. **8.146** Önerilen web sayfasını ziyaret edin. Periyodik çizelgenin üstündeki Biyoloji sekmesine tıklayın ve ardından listedeki elementlere tıklayın. Her bir elementin biyolojik rolünün kısa bir özeti burada verilmektedir.

## Bölüm 9

**9.16** (a)  $\text{RbI}$ , rubidyum iyodür. (b)  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , sezyum sülfat. (c)  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ , stronsiyum nitrid. (d)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , Alüminyum sülfür.

**9.18** (a)  $\cdot\text{Sr}\cdot + \cdot\text{Se}\cdot \longrightarrow \text{Sr}^{2+} : \text{Se}^{2-}$

(b)  $\cdot\text{Ca}\cdot + 2\text{H}\cdot \longrightarrow \text{Ca}^{2+} 2\text{H}^-$

(c)  $3\text{Li}\cdot + \cdot\text{N}\cdot \longrightarrow 3\text{Li}^+ : \text{N}^{3-}$

(d)  $2\cdot\text{Al}\cdot + 3\cdot\text{S}\cdot \longrightarrow 2\text{Al}^{3+} 3 : \text{S}^{2-}$

**9.20** (a)  $\text{BF}_3$ , kovalent. Bor triflorür. (b)  $\text{KBr}$ , iyonik. Potasyum bromür. **9.26** 2195 kJ/mol. **9.36**  $\text{C}-\text{H} < \text{Br}-\text{H} < \text{F}-\text{H} < \text{Li}-\text{Cl} < \text{Na}-\text{Cl} < \text{K}-\text{F}$ . **9.38**  $\text{Cl}-\text{Cl} < \text{Br}-\text{Cl} < \text{Si}-\text{C} < \text{Cs}-\text{F}$ . **9.40** (a) Kovalent. (b) Polar kovalent. (c) İyonik. (d) Polar kovalent.

**9.44** (a)  $\text{F}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{F}}:$  (b)  $\text{F}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{F}}:$

(c)  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{Si}-\text{Si}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  (d)  $\text{O}-\text{H}$

(e)  $\begin{array}{c} \text{H} : \text{O} : \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ : \text{Cl} : \end{array}$  (f)  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

**9.46** (a)  $\text{O}=\ddot{\text{O}}:$  (b)  $\text{C}\equiv\text{C}:$  (c)  $\text{N}\equiv\text{O}^+$

**9.48** (a)  $\text{C}$  ve  $\text{H}$  arasında tek bağ,  $\text{C}$  ve sondaki  $\text{O}$  arasında tek bağ ve  $\text{C}$  atomu üzerinde yalnız elektron çifti vardır.

(b)  $\begin{array}{c} \text{H} : \text{O} : \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

**9.52**  $\begin{array}{c} : \ddot{\text{O}} : \\ || \\ \ddot{\text{O}}=\text{Cl}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ \text{H} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} : \text{O} : \\ || \\ \ddot{\text{O}}-\text{Cl}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ \text{H} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} : \ddot{\text{O}} : \\ || \\ \ddot{\text{O}}-\text{Cl}=\ddot{\text{O}}: \\ | \\ \text{H} \end{array}$

**9.54**  $\text{H}-\text{C}=\text{N}=\text{N}^- \longleftrightarrow \text{H}-\text{C}-\text{N}\equiv\text{N}:$

**9.56**  $\ddot{\text{O}}=\text{C}=\text{N}^- \longleftrightarrow \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{N}: \longleftrightarrow \text{:}\ddot{\text{O}}\equiv\text{C}-\ddot{\text{N}}:^{2-}$

**9.62**  $\text{Cl}=\text{Be}=\text{Cl}$  Mantıklı değildir.

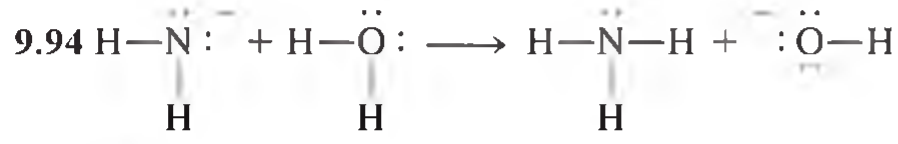
**9.64**  $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{Sb}-\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$  Oktet kuralına uymaz.

**9.66**  $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  Koordine kovalent bağ.

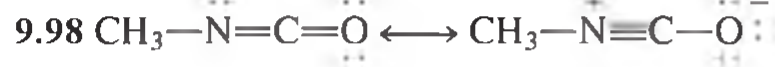
**9.70** 303,0 kJ/mol. **9.72** (a) -2759 kJ/mol. (b) -2855 kJ/mol. **9.74** İyonik:  $\text{RbCl}$ ,  $\text{KO}_2$ ; kovalent:  $\text{PF}_5$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{Cl}_4$ . **9.76** İyonik:  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ; kovalent:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ClF}_3$ . **9.78**  $\text{KF}$ : iyoniktir, yüksek erime noktasına sahiptir, suda çözünür ve çözelti elektriği iletir.  $\text{C}_6\text{H}_6$ : kovalent bir moleküldür, düşük erime noktasına sahiptir, suda çözünmez ve elektrik akımını iletmez.

**9.80**  $\text{N}=\text{N}=\text{N}^- \longleftrightarrow \text{:N}\equiv\text{N}-\text{N}:^{2-} \longleftrightarrow \text{:}\ddot{\text{N}}-\text{N}\equiv\text{N}:^{2-}$

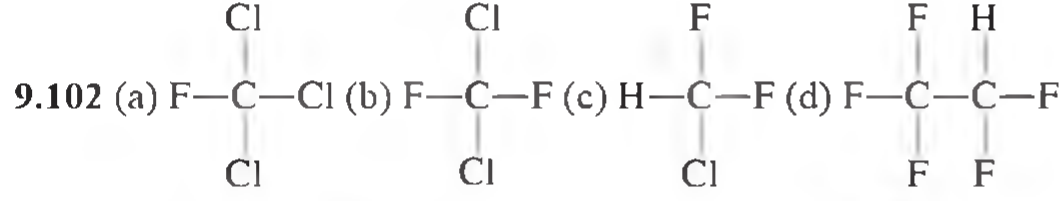
**9.82** (a)  $\text{AlCl}_4$ . (b)  $\text{AlF}_6^{3-}$ . (c)  $\text{AlCl}_3$ . **9.84**  $\text{CF}_2$ : oktet kuralına uymaz;  $\text{LiO}_2$ : örgü enerjisi çok düşüktür;  $\text{CsCl}_2$ :  $\text{Cs}^{2+}$  oluşturabilmek için ikinci iyonlaşma enerjisi çok yüksektir;  $\text{PI}_5$ :  $\text{I}$  atomları  $\text{P}$  atomunu çevrelemek için çok büyüktür. **9.86** (a) Yanlış. (b) Doğru. (c) Yanlış. (d) Yanlış. **9.88** -67 kJ/mol. **9.90**  $\text{N}_2$ . **9.92**  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}$  ve  $\text{N}_2$ ;  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  ve  $\text{C}_6\text{H}_6$ .



9.96  $\text{F}_3^-$  oktet kuralına uymaz.

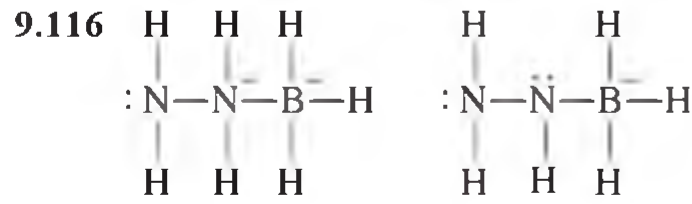


9.100 (a) C ve O arasında herhangi bir bağ yoktur. (b) Büyük formal yük.

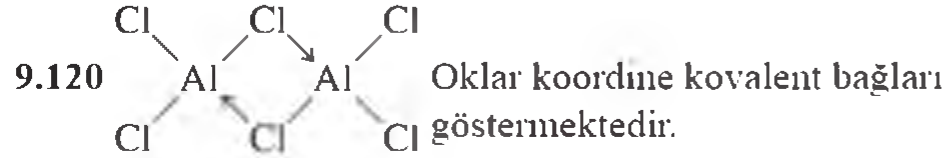


9.104 (a)  $-9.2 \text{ kJ/mol}$ . (b)  $-9.2 \text{ kJ/mol}$ . 9.106 (a)  $:\text{C} \equiv \text{O}:^+$  (b)  $:\text{N} \equiv \text{O}:^+$  (c)  $:\text{C} \equiv \text{N}:^-$  (d)  $:\text{N} \equiv \text{N}:^-$  9.108 Doğru. 9.110 (a)  $114 \text{ kJ/mol}$ . (b) Daha fazla elektron F atomları arasındaki itme kuvvetini artırır. 9.112 C atomu üzerinde yalnız elektron çifti ve negatif formal yük vardır.

9.114 (a)  $:\text{N}=\text{O} \longleftrightarrow \text{N}=\text{O}^+$  (b) Hayır.

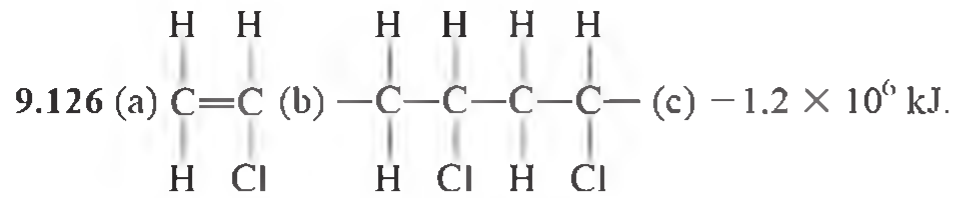


9.118  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{O}$  yapısı bir çift elektron bırakır ve negatif yük C atomu üzerindedir.



9.122  $347 \text{ kJ/mol}$ .

9.124 Bağ entalpilerinden  $-140 \text{ kJ/mol}$ ; standart oluşum entalpilerinden:  $-184 \text{ kJ/mol}$ .



9.128 O: 3,16; F: 4,37; Cl: 3,48. 9.130 (1)  $\text{Mg}^+$  ve O<sup>-</sup> iyonlarını içeren  $\text{MgO}$  katısı paramanyetikdir. (2) Örgü enerjisi  $\text{NaCl}$  benzer olacaktır (çok düşük). 9.132  $71,5 \text{ nm}$ . 9.134  $-629 \text{ kJ/mol}$ . 9.136  $268 \text{ nm}$ . 9.138 (a) Bağ entalpilerinden:  $-1937 \text{ kJ/mol}$ ; standart oluşum entalpilerinden:  $-1413,9 \text{ kJ/mol}$ . (b)  $162 \text{ L}$ . (c)  $11,0 \text{ atm}$ . 9.140 Komşu atomlar üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki itme bağı zayıflar.  $\text{H}_2\text{O}_2$  molekülünde her bir O atomu üzerinde ortaklanmamış iki elektron çifti vardır. İtme en büyüktür ve en küçük bağ entalpisine (yaklaşık  $142 \text{ kJ/mol}$ ) sahiptir.  $\text{N}_2\text{H}_4$  molekülünde her bir azot atomu üzerinde bir tane yalnız elektron çifti bulunur ve bağ entalpisi  $\text{H}_2\text{O}_2$  molekülünden yüksek  $\text{C}_2\text{H}_6$  molekülünden düşüktür (yaklaşık  $193 \text{ kJ/mol}$ ).  $\text{C}_2\text{H}_6$  molekülündeki C atomu üzerinde yalnız elektron çifti yoktur ve bağ entalpisi (yaklaşık  $347 \text{ kJ/mol}$ ) en yüksektir. 9.142  $244 \text{ kJ/mol}$ .

## Bölüm 10

10.8 (a) Düzlem üçgen. (b) Doğrusal. (c) Düzgün dörtyüzlü. 10.10 (a) Düzgün dörtyüzlü. (b) T-şekli. (c) Kırık çizgi. (d) Düzlem üçgen. (e) Düzgün dörtyüzlü. 10.12 (a) Düzgün dörtyüzlü. (b) Kırık çizgi. (c) Düzlem üçgen. (d) Doğrusal. (e) Kare düzlem. (f) Düzgün dörtyüzlü. (g) Trigonal bipiramit. (h) Trigonal bipiramit. (i) Düzgün dörtyüzlü. 10.14  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Cl}_4$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ . 10.20 Elektronegatiflik F'dan I'a kadar azalır. 10.22 Daha büyük. 10.24 (b) = (d) < (c) < (a). 10.32 Her ikisi içinde  $sp^3$ . 10.34 B:  $sp^2$  den  $sp^3$ ; N:  $sp^3$  olarak kalır.

10.36 Soldan sağa doğru. (a)  $sp^3$ . (b)  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^2$ . (c)  $sp^3$ ,  $sp$ ,  $sp$ ,  $sp^3$ . (d)  $sp^3$ ,  $sp^2$ . (e)  $sp^3$ ,  $sp^2$ . 10.38  $sp$ . 10.40  $sp^3d$ . 10.42 9 pi bağı ve 9 sigma bağı. 10.44  $\text{IF}_4$ . 10.50  $\text{H}_2$ 'de elektron spinleri eşleşmelidir. 10.52  $\text{Li}_2 = \text{Li}_2^- < \text{Li}_2$ . 10.54  $\text{B}_2^-$ . 10.56 MO teorisi  $\text{O}_2$  molekülünü paramanyetik olarak öngörür. 10.58  $\text{O}_2^- < \text{O}_2^- < \text{O}_2 < \text{O}_2^+$ . 10.60  $\text{B}_2$  bir pi bağı içerir;  $\text{C}_2$  2 pi bağı içerir. 10.62 (1) Atomlar birbirinden uzaktır. Etkileşim yoktur. (2) 2p orbitalleri örtüşmeye başlar. Çekim kuvvetleri ortaya çıkar. (3) Sistem en kararlı haldedir. Potansiyel enerji en düşük düzeye ulaşır. (4) Mesafe azaldıkça, çekirdek-çekirdek ve elektron-elektron itmesi artar. (5) Mesafenin daha da azalması  $\text{F}_2$  molekülünün kararsızlaşmasına yol açar. 10.66 Daire elektron delokalizasyonunu gösterir.

10.68 (a)  $\begin{array}{c} :\text{F}: \\ | \\ \ddot{\text{O}}=\text{N}-\ddot{\text{O}}: \\ | \\ :\text{F}: \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} :\text{F}: \\ | \\ :\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}} \\ | \\ :\text{F}: \end{array}$  (b)  $sp^2$  (c) N atomu F ve O atomları ile sigma bağı oluşturur. N ve O atomları üzerinde delokalize olmuş pi moleküler orbitali vardır. 10.70  $sp^2$ . 10.72 Doğrusal. Dipol moment ölçümü. 10.74 Si atomunun boyutunun büyük olması p orbitallerinin paralel örtüşmesini zayıflatarak pi bağlarının oluşmasını güçleştirir. 10.76 (a)  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ . (b) Halkadaki C atomu ile O atomu  $sp^2$ 'dir.  $\text{CH}_3$  grubundaki C atomu  $sp^3$ 'tür. Çift-bağlı N  $sp^2$ 'dir; tek bağı N ise  $sp^3$ 'tür. (c) Üçgen düzlemde C ve N atomlarının geometrisi  $sp^2$ 'dir. Düzgün dört yüzlüde C ve N atomlarının geometrisi  $sp^3$ 'tür. 10.78  $\text{XeF}_3^+$ : T-şekli;  $\text{XeF}_4^+$ : kare piramit;  $\text{SbF}_6^-$ : düzgün sekiz yüzlü. 10.80 (a)  $180^\circ$ . (b)  $120^\circ$ . (c)  $109,5^\circ$ . (d) Yaklaşık  $109,5^\circ$ . (e)  $180^\circ$ . (f) Yaklaşık  $120^\circ$ . (g) Yaklaşık  $109,5^\circ$ . (h)  $109,5^\circ$ . 10.82  $sp^3d$ . 10.84  $\text{ICl}_2$  ve  $\text{CdBr}_2$ . 10.86 (a)  $sp^2$ . (b) Sağdaki molekül. 10.88 cis-dikloretilen deki pi bağı dönmeyi engeller. 10.90  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ . 10.92 C: tüm tek bağı C atomları  $sp^3$ , çift bağı C atomları  $sp^2$ ; N: tek bağı N atomları  $sp^3$ , bir tane çift bağ oluşturan N atomları  $sp^2$ , iki tane çift bağ oluşturan N atomları  $sp$  hibritleşmesine sahiptir. 10.94 Si 3d orbitallerine sahiptir bu yüzden su molekülü Si'a katılabilir (değerlik kabuğu genişlemesi). 10.96 C:  $sp^2$ ; N: çift bağ oluşturan N atomu  $sp^2$ , diğerleri  $sp^3$ 'tür. 10.98 (a) Geleneksel fırın kullanılır. (b) Hayır. Polar moleküller mikrodalgaları absorplayabilir. (c) Su molekülleri mikrodalgaların bir kısmını absorplar. 10.100 (a) ve (b) polardır. 10.102 F atomunun boyutunun küçük olması kısa bağ oluşumuna ve daha büyük elektron çifti itmesine neden olur. 10.104 % 43,6. 10.106 İkinci ve üçüncü titreşim.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . 10.108 (a)  $90^\circ$  lik iki dönme bağı kırar ve pi bağı oluşturur ve cis-dikloroetileni trans-dikloroetileneye dönüştürür. (b) Yan yana orbital örtüşmesi daha az ölçüde olduğu için pi bağı zayıftır. (c)  $444 \text{ nm}$ . 10.110 (a)  $\text{H}_2$ . Elektron daha kararlı olan bağlayıcı molekül orbitalinden uzaklaştırılır. (b)  $\text{N}_2$ . (a)'daki gibi. (c) O. O'deki atom orbitali  $\text{O}_2$ 'deki bağlayıcı olmayan molekül orbitalinden daha karardır. (d) F'daki atom orbitali  $\text{F}_2$ 'deki bağlayıcı olmayan molekül orbitalinden daha karardır. 10.112 (a)  $[\text{Ne}_2](\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\pi_{3p})^2(\pi_{3p}^*)^2(\sigma_{3p})^2$ . (b) 3. (c) Diamanyetik. 10.114  $\text{O}_2$ 'deki tüm elektronların (bkz Çizelge 10.5) eşleşebilmesi için bağlayıcı olmayan molekül orbitallerindeki elektronlardan birinin spininin dönmesi için enerji gerekmektedir. Bu düzenlenme Hund kuralına göre daha az karardır. 10.116  $\text{ClF}_3$ : T-şekli;  $sp^3d$ .  $\text{AsF}_5$ : Trigonal bipiramit;  $sp^3d$ .  $\text{ClF}_2^-$ : açısallı;  $sp^3$ .  $\text{AsF}_6^-$ : Sekiz yüzlü;  $sp^3d^2$ . 10.118 (a) Düzlemseldir ve dipol moment yoktur. (b) 20 sigma bağı ve 6 pi bağı. 10.120 (a) Negatif formal yük daha az elektronegatif olan karbon atomu üzerindedir. bu yüzden yük ayrımı daha azdır ve dipol moment daha küçüktür. (b) Hem Lewis yapısı hem de moleküler orbital teorisine üçlü bağı öngörür. (c) C. 10.122  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ . Molekül doğrusaldır ve apolardır. 10.124  $\text{NO}^2 < \text{NO} < \text{NO} = \text{NO}^+ < \text{NO}^-$ .



## Bölüm 11

**11.8** Metan. **11.10** (a) Dağılma kuvvetleri. (b) Dağılma ve dipol–dipol kuvvetleri. (c) (b)'deki gibi. (d) Dağılma ve iyon–iyon kuvvetleri. (e) (a)'daki gibi. **11.12** (e). **11.14** Sadece 1–butanol hidrojen bağı oluşturabilir. **11.16** (a) Xe. (b) CS<sub>2</sub>. (c) Cl<sub>2</sub>. (d) LiF. (e) NH<sub>3</sub>. **11.18** (a) Hidrojen bağı ve dağılma kuvvetleri. (b) Dağılma kuvvetleri. (c) Dağılma kuvvetleri. (d) Kovalent bağ. **11.20** Soldaki bileşik molekül içi hidrojen bağı azaltarak moleküller arası hidrojen bağı oluşturabilir. **11.32** Etanol ve gliserol arasında. **11.38** Basit kübik bir küre; iç merkezli kübik iki küre; yüzey merkezli kübik dört küre. **11.40**  $6.20 \times 10^{23}$  Ba atomu/mol. **11.42** 458 pm. **11.44** XY<sub>3</sub>. **11.48** 0.220 nm. **11.52** Moleküler katı. **11.54** Moleküler katılar: Se<sub>8</sub>, HBr, CO<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, SiH<sub>4</sub>. Kovalent katılar: Si, C. **11.56** Elmasa her C atomu diğer dört C atomuna kovalent bağ ile bağlanmıştır. Grafitte elektronlar iki boyutta delokalize olmuştur. **11.76**  $2.67 \times 10^3$  kJ. **11.78** 47.03 kJ/mol. **11.80** Donma, süblimleşme. **11.82** Buhar 100 °C'de yoğunlaştığında buharlaşma ısısına eşit miktarda ısı açığa çıkarır. **11.84** 331 mmHg. **11.86** Küçük bir miktar sıvı azot deriden az miktarda ısı alarak hızlı bir şekilde buharlaşır. Kaynar su soğurken cilde çok daha fazla ısı verecektir. Su yüksek bir özgül ısıya sahiptir. **11.90** İlk olarak basınçtaki artış nedeniyle buz erir. Tel buz içine batarken üzerindeki su donar. Bu şekilde buz ikiye kesilmeden tel hareket eder. **11.92** (a) Buz erir. (b) Su buharı buza yoğunlaşır. (c) Su kaynar. **11.94** (d). **11.96** Kovalent kristal. **11.98** Ortorombik. **11.100** 760 mmHg. **11.102** Bu kritik noktadır. **11.104** Kristal SiO<sub>2</sub>. **11.106** (c) ve (d). **11.108** (a), (b), (d). **11.110**  $8.3 \times 10^{-3}$  atm. **11.112** (a) K<sub>2</sub>S. İyonik. (b) Br<sub>2</sub>. Dağılma. **11.114** SO<sub>2</sub>. Polar bir moleküldür. **11.116** 62.4 kJ/mol. **11.118** 304 °C. **11.120** Küçük iyonlar yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve iyon–dipol etkileşimleri daha fazladır, bu durum yüksek ölçüde hidratlaşma ile sonuçlanır. Ayrıca katyon ve anyon arasındaki mesafe daha kısadır. **11.122** (a) 30.7 kJ/mol. (b) 192.5 kJ/mol. **11.124** (a) Azalır. (b) Değişmez. (c) Değişmez. **11.126** (a) 1 Cs<sup>+</sup> iyonu ve 1 Cl<sup>–</sup> iyonu. (b) 4 Zn<sup>2+</sup> iyonu ve 4 S<sup>2–</sup> iyonu. (c) 4 Ca<sup>2+</sup> iyonu ve 8 F<sup>–</sup> iyonu. **11.128** CaCO<sub>3</sub>(k) → CaO(k) + CO<sub>2</sub>(g). Üç faz. **11.130** SiO<sub>2</sub> kovalent bir kristaldir. **11.132** % 66.8. **11.134** Basit kübik küre: %52.4; iç merkezli kübik küre: % 68.0; yüzey merkezli kübik küre % 74.0. **11.136** 1.69 g/cm<sup>3</sup>. **11.138** (a) İki (elmas/grafit/sıvı ve grafit/sıvı/buhar). (b) Elmas. (c) Yüksek sıcaklıkta yüksek basınç uygulanması. **11.140** Moleküller, moleküller arası kuvvetler ile bir arada tutulurlar. **11.142** Tungsten teli yüksek bir sıcaklığa (3000 °C) kadar ısıtıldığında süblimleşir ve duvarın iç yüzeyinde yoğunlaşır. Basınçlı argon gazı süblimleşmeyi geciktirir. **11.144** Metan hava içerisinde yandığında CO<sub>2</sub> ve su buharı oluşturur. Daha sonra soğuk beherin dışında yoğunlaşma olur. **11.146**  $6.019 \times 10^{23}$  Fe atomu/mol. **11.148** Na (186 pm ve 0.965 g/cm<sup>3</sup>). **11.150** (d). **11.152** 0.833 g/L. Gaz fazında hidrojen bağı.

## Bölüm 12

**12.10** Sikloheksan hidrojen bağı oluşturamaz. **12.12** Uzun molekül zinciri molekülü daha çok apolar yapar. **12.16** (a) 25.9 g. (b)  $1.72 \times 10^3$  g. **12.18** (a) 2.68 m. (b) 7.82 m. **12.20** 0.010 m. **12.22**  $5.0 \times 10^2$  m; 18.3 M. **12.24** (a) 2.41 m. (b) 2.13 M. (c) 0.0587 L. **12.28** 45.9 g. **12.36** Maden ocağının dibinde CO<sub>2</sub> basıncı daha fazladır. **12.38** 0.28 L. **12.50**  $1.3 \times 10^3$  g. **12.52** Etanol: 30.0 mmHg; 1–propanol: 26.3 mmHg. **12.54** 128 g. **12.56** 0.59 m. **12.58** 120 g/mol. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. **12.60** –8.6 °C. **12.62**  $4.3 \times 10^2$  g/mol. C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P<sub>4</sub>.

**12.64**  $1.75 \times 10^4$  g/mol. **12.66** 343 g/mol. **12.70** Kaynama noktası, buhar basıncı, ozmatik basınç. **12.72** 0.50 m glikoz > 0.50 m asetik asit > 0.50 m HCl. **12.74** 0.9420 m. **12.76** 7,6 atm. **12.78** 1,6 atm. **12.82** (c). **12.84** 3,5 atm. **12.86** (a) 104 mmHg. (b) 116 mmHg. **12.88**  $2.95 \times 10^3$  g/mol. **12.90** 12.5 g. **12.92** Hayır. **12.94** Hayır. AlCl<sub>3</sub> molekülü Al<sup>3+</sup> ve 3 Cl<sup>–</sup> iyonuna ayrışır. **12.96** O<sub>2</sub>:  $4,7 \times 10^6$ ; N<sub>2</sub>:  $9,7 \times 10^6$ . **12.98** B'nin mol kütlesi (248 g/mol) A'nın mol kütlesinin (124 g/mol) iki katıdır. Bir dimerleşme tepkimesidir. **12.100** (a) Son alkol. (b) Metanol. (c) Son alkol. **12.102** I<sub>2</sub>–su: zayıf dipol–indüklenmiş dipol; I<sub>3</sub>–su: iyon–dipol etkileşimi. **12.104** (a) Her iki tarafta da aynı NaCl çözeltisi bulunur. (b) Sadece su soldan sağa doğru hareket eder. (c) Normal osmoz. **12.106** 12.3 M. **12.108** % 14.2. **12.110** (a) ve (d). **12.112** (a) Örgü enerjisinin artması ile birlikte azalır. (b) Çözücünün polaritesinin artması ile birlikte artar. (c) Hidratlaşma entalpisinin artması ile artar. **12.114** 1.80 g/mL.  $5.0 \times 10^2$  m. **12.116** 0.815. **12.118** NH<sub>3</sub> su ile hidrojen bağı oluşturabilir. **12.120** % 3. **12.122**  $1.2 \times 10^2$  g/mol. Benzen içerisinde bir dimer oluşturur. **12.124** (a) 1.1 m. (b) Protein buz kristallerinin oluşumunu engeller. **12.126** Işığı kıran ve opak bir görüntüm oluşturan çöken mineraller nedeniyledir. **12.128** 1.9 m. **12.130** (a)  $X_A = 0.524$ ,  $X_B = 0.476$ . (b) A: 50 mmHg; B: 20 mmHg. (c)  $X_A = 0.71$ ,  $X_B = 0.29$ .  $P_A = 67$  mmHg.  $P_B = 12$  mmHg. **12.132**  $2.7 \times 10^{-3}$ . **12.134**  $n = kP$  ve  $PV = nRT$  eşitliklerinden  $V = kRT$  olduğu görülür. **12.136** –0.737 °C. **12.138** Polar gruplar (C = O) K<sup>+</sup> iyonuna bağlanabilir. Dış yüzey (–CH<sub>3</sub> grupları nedeniyle) apolardır ve böylece moleküllerin apolar lipidleri içeren hücre zarlarından geçmesini sağlar. **12.140** İp ısıtılır ve buz küptü üstüne konulur. Buz küptü ve nemlendirilmiş ip tizerine tuz serpilir. Tuzun varlığı buzun erime noktasının düşmesine ve yüzeydeki buzun erimesine neden olur. Erime endotermik bir süreçtir. Nemli ip içindeki su donar ve ip buz küptüne bağlı hale gelir. Buz küptü artık kaldırılabilir.

## Bölüm 13

**13.6** (a)  $\text{hız} = -(1/2)\Delta[\text{H}_2]/\Delta t = -\Delta[\text{O}_2]/\Delta t = (1/2)\Delta[\text{H}_2\text{O}]/\Delta t$ . (b)  $\text{hız} = -(1/4)\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t = -(1/5)\Delta[\text{O}_2]/\Delta t = (1/4)\Delta[\text{NO}]/\Delta t = (1/6)\Delta[\text{H}_2\text{O}]/\Delta t$ . **13.8** (a) 0.049 M/s. (b) 0.025 M/s. **13.14**  $2.4 \times 10^{-4}$  M/s. **13.16** (a) Üçüncü dereceden. (b) 0.38 M/s. **13.18** (a) 0.046 s<sup>–1</sup>. (b) 0.13/Ms. **13.20** Birinci dereceden.  $1.08 \times 10^{-3}$  s<sup>–1</sup>. **13.26** (a) 0.0198 s<sup>–1</sup>. (b) 151 s. **13.28** 3.6 s. **13.30** (a) (i), (ii), ve (iii) için bağıl hız oranları 4:3:6. (b) Bağıl oranlar etkilenmemiştir ancak her birinin mutlak hızı % 50 oranında azalır. (b) Göreceli yarı ömürler 1:1:1'dir. **13.38** 135 kJ/mol. **13.40** 103 kJ/mol. **13.42** 644 K. **13.44**  $9.25 \times 10^3$  s<sup>–1</sup>. **13.46** 51.0 kJ/mol. **13.56** (a)  $\text{hız} = k[\text{X}_2][\text{Y}]$ . (b) Z'deki tepkime sıfırıncı derecedendir. (c)  $\text{X}_2 + \text{Y} \rightarrow \text{XY} + \text{X}$  (yavaş).  $\text{X} + \text{Z} \rightarrow \text{XZ}$  (hızlı). **13.58** Mekanizma I. **13.66**  $\text{hız} = (k_1 k_2 / k_{-1})[\text{E}][\text{S}]$ . **13.68** Birinci dereceden bir tepkimedir. Hız sabiti 0.046 dak<sup>–1</sup>. **13.70** Sıcaklık, aktivasyon enerjisi, tepkenlerin derişimi, katalizör. **13.72** 22.6 cm<sup>2</sup>; 44.9 cm<sup>2</sup>. Daha geniş yüzey alanı şiddetli bir patlamaya neden olabilir. **13.74** (a) Üçüncü dereceden. (b) 0.38/M<sup>2</sup> s. (c)  $\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  (yavaş);  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (hızlı). **13.76** Su fazla miktarda mevcuttur, bu yüzden derişimini önemli ölçüde değiştirmez. **13.78** 10.7/Ms. **13.80** 2.63 atm. **13.82** M<sup>2</sup> s<sup>–1</sup>. **13.84** 56.4 dak. **13.86**  $\text{hız} = k[\text{A}][\text{B}]^2$ . **13.88** (b), (d), (e). **13.90**  $9.8 \times 10^{-4}$ . **13.92** (a) Artar. (b) Azalır. (c) Azalır. (d) Artar. **13.94** 0.0896 dak<sup>–1</sup>. **13.96**  $1.12 \times 10^3$  dak. **13.98** (a) I<sub>2</sub> molekülü I atomları oluşturmak için görüntür ışığı absorplar. (b) H<sub>2</sub>'nin ayrışması için UV ışığı gereklidir. **13.100** (a)  $\text{hız} = k[\text{X}][\text{Y}]^2$ . (b)  $1.9 \times 10^{-2}/\text{M}^2$  s. **13.102** İkinci dereceden. 2.4



$\times 10^7/Ms$ . **13.104** Motor nispeten soğuk olduğu için egzoz gazları katalitik dönüştürücü ile tam olarak tepkimeye girmeyecektir.

**13.106**  $H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + HI(g)$  (yavaş).  $HI(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + I_2(g)$  (hızlı). **13.108**  $5,7 \times 10^5$  yıl. **13.110** (a)  $Mn^{2+}$ ;  $Mn^{3+}$ ; ilk basamak. (b) Katalizör bulunmadığında, tepkime üç molektüllü olurdu. (c) Homojen. **13.112** 0,45 atm. **13.114** (a)  $k_1[A] - k_2[B]$ . (b)  $[B] = (k_1/k_2)[A]$ . **13.116** (a)  $2,47 \times 10^2$  yıl<sup>-1</sup>. (b)  $9,8 \times 10^4$ . (c) 186 yıl. **13.118** (a) 3. (b) 2. (c)  $C \longrightarrow D$ . (d) Ekzotermik. **13.120**  $1,8 \times 10^3$  K. **13.122** (a)  $2,5 \times 10^5 M/s$ . (b) (a)'daki gibi. (c)  $8,3 \times 10^6 M$ . **13.126** (a)  $1,13 \times 10^3 M/dakika$ . (b)  $6,83 \times 10^4 M/dakika$ ;  $8,8 \times 10^3 M$ . **13.128** İkinci dereceden.  $0,42/M$  dakika. **13.130** %60'lık artış. Sonuçlar üstel bağılılığın önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir. **13.132**  $2,6 \times 10^4 M/s$ . **13.134** 404 kJ/mol. **13.136** (a)  $hız = k[NO]^2[O_2]$ . (b)  $hız = k[NO]^2$ . (c)  $1,3 \times 10^3$  dakika.

## Bölüm 14

**14.14** (a)  $A + C \rightleftharpoons AC$ . (b)  $A + D \rightleftharpoons AD$ . **14.16**  $1,08 \times 10^7$ . **14.18**  $3,5 \times 10^7$ . **14.20** (a) 0,082. (b) 0,29. **14.22** 0,105;  $2,05 \times 10^3$ . **14.24**  $7,09 \times 10^3$ . **14.26** 3,3. **14.28** 0,0353. **14.30**  $4,0 \times 10^6$ . **14.32**  $5,6 \times 10^{23}$ . **14.36**  $0,64/M^2 s$ . **14.40**  $[NH_3]$  artacak.  $[N_2]$  ve  $[H_2]$  azalacaktır. **14.42**  $NO$ : 0,50 atm;  $NO_2$ : 0,020 atm. **14.44**  $[I] = 8,58 \times 10^4 M$ ;  $[I_2] = 0,0194 M$ . **14.46** (a) 0,52. (b)  $[CO_2] = 0,48 M$ .  $[H_2] = 0,020 M$ .  $[CO] = 0,075 M$ .  $[H_2O] = 0,065 M$ . **14.48**  $[H_2] = [CO_2] = 0,05 M$ .  $[H_2O] = [CO] = 0,11 M$ . **14.54** (a) Denge durumu sağa doğru kayar. (b) Etki etmez. (c) Etki etmez. **14.56** (a) Etki etmez. (b) Etki etmez. (c) Denge durumu sola doğru kayar. (d) Etki etmez. (e) Sola doğru. **14.58** (a) Sağa doğru. (b) Sola doğru. (c) Sağa doğru. (d) Sola doğru. (e) Etki etmez. **14.60** Değişmez. **14.62** (a) Daha fazla  $CO_2$  oluşur. (b) Değişmez. (c) Değişmez. (d) Bir miktar  $CO_2$ ;  $CaCO_3$  oluşturmak üzere  $CaO$  ile tepkimeye girer. (e) Bir miktar  $CO_2$ ;  $NaOH$  ile tepkimeye girecektir, bu yüzden denge sağa kayar. (f)  $HCl$ ;  $CO_2$  oluşturmak üzere  $CaCO_3$  ile tepkimeye girecektir. Denge sola kayar. (g) Denge sağa kayacaktır. **14.64** (a)  $NO$ : 0,24 atm;  $Cl_2$ : 0,12 atm. (b) 0,017. **14.66**  $[A_2] = [B_2] = 0,040 M$ .  $[AB] = 0,020 M$ . **14.68** (a) Etki etmez. (b) Daha fazla  $CO_2$  ve  $H_2O$  oluşacaktır. **14.70** (a)  $8 \times 10^{44}$ . (b) Tepkime çok yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **14.72** (a) 1,7. (b) A: 0,69 atm, B: 0,81 atm. **14.74**  $1,5 \times 10^5$ . **14.76**  $H_2$ : 0,28 atm,  $Cl_2$ : 0,049 atm,  $HCl$ : 1,67 atm. **14.78**  $5,0 \times 10^1$  atm. **14.80**  $3,84 \times 10^2$ . **14.82** 3,13. **14.84**  $N_2$ : 0,860 atm;  $H_2$ : 0,366 atm;  $NH_3$ :  $4,40 \times 10^3$  atm. **14.86** (a) 1,16. (b) % 53,7. **14.88** (a) 0,49 atm. (b) 0,23. (c) 0,037. (d) 0,037 mol'den daha büyüktür. **14.90**  $[H_2] = 0,070 M$ .  $[I_2] = 0,182 M$ .  $[HI] = 0,825 M$ . **14.92** (c). **14.94** (a)  $4,2 \times 10^4$ . (b) 0,83. (c) 1,1. (d) (b)'de:  $2,3 \times 10^3$ ; (c)'de: 0,021. **14.96** 0,0231;  $9,60 \times 10^4$ . **14.98**  $NO_2$ : 1,2 atm;  $N_2O_4$ : 0,12 atm.  $K_p = 12$ . **14.100** (a)  $K_c = 33,3$ . (b)  $Q_c = 2,8$ . Denge sağa kayar. (c)  $Q_c = 169$ . Denge sola kayar. **14.102** (a) Denge sağa kayacaktır. (b) Sağa kayar. (c) Değişmez. (d) Değişmez. (e) Değişmez. (f) Sola kayar. **14.104**  $NO_2$ : 0,100 atm;  $N_2O_4$ : 0,09 atm. **14.106** (a) 1,03 atm. (b) 0,39 atm. (c) 1,67 atm. (d) 0,620. **14.108** (a)  $K_p = 2,6 \times 10^{-6}$ ;  $K_c = 1,1 \times 10^{-7}$ . (b) 22 mg/m<sup>3</sup>. Evet. **14.110** Buz küpleri arasında erimekte olan buz ile donmakta olan su arasında geçici bir dinamik denge kurulur. **14.112**  $[NH_3] = 0,042 M$ .  $[N_2] = 0,086 M$ .  $[H_2] = 0,26 M$ . **14.114** 1,3 atm. **14.116**  $PCl_5$ : 0,683 atm;  $PCl_3$ : 1,11 atm;  $Cl_2$ : 0,211 atm. **14.118** -115 kJ/mol. **14.120**  $SO_2$ : 2,71 atm;  $Cl_2$ : 2,71 atm;  $SO_2Cl_2$ : 3,58 atm. **14.122** 4,0. **14.124** (a)  $1/V$ 'nin düşük değerlerinde yüksek basınca karşı çizilen eğri. (b) T arttıkça yüksek hacme karşı çizilen eğri.

## Bölüm 15

**15.4** (a)  $NO_2^-$ . (b)  $HSO_4^-$ . (c)  $HS^-$ . (d)  $CN^-$ . (e)  $HCOO^-$ . **15.6** (a)  $H_2S$ . (b)  $H_2CO_3$ . (c)  $HCO_3^-$ . (d)  $H_3PO_4$ . (e)  $H_2PO_4^-$ . (f)  $HPO_4^{2-}$ . (g)  $H_2SO_4$ . (h)  $HSO_4^-$ . (i)  $HSO_3^-$ . **15.8** (a)  $CH_2ClCOO^-$ . (b)  $IO_4^-$ . (c)  $H_2PO_4^-$ . (d)  $HPO_4^{2-}$ . (e)  $PO_4^{3-}$ . (f)  $HSO_4^-$ . (g)  $SO_4^{2-}$ . (h)  $IO_3^-$ . (i)  $SO_3^{2-}$ . (j)  $NH_3$ . (k)  $HS^-$ . (l)  $S^{2-}$ . (m)  $OCl^-$ . **15.16**  $1,6 \times 10^{-14} M$ . **15.18** (a) 10,74. (b) 3,28. **15.20** (a)  $6,3 \times 10^{-6} M$ . (b)  $1,0 \times 10^{-16} M$ . (c)  $2,7 \times 10^{-6} M$ . **15.22** (a) Asidik. (b) Nötral. (c) Bazik. **15.24**  $1,98 \times 10^3$  mol. 0,444. **15.26** 0,118. **15.32** (1) c. (2) b ve d. **15.34** (a) Kuvvetli. (b) Zayıf. (c) Zayıf. (d) Zayıf. (e) Kuvvetli. **15.36** (b) ve (c). **15.38** Hayır. **15.44**  $[H^+] = [CH_3COO^-] = 5,8 \times 10^{-4} M$ .  $[CH_3COOH] = 0,0181 M$ . **15.46**  $2,3 \times 10^{-3} M$ . **15.48** (a) %3,5. (b) %33. (c) %79. İyonlaşma yüzdesi seyrelme ile birlikte artar. **15.50** (a) %3,9. (b) %0,30. **15.54** (c) < (a) < (b). **15.56**  $7,1 \times 10^7$ . **15.58** %1,5. **15.64**  $HCl$ : 1,40;  $H_2SO_4$ : 1,31. **15.66**  $[H^+] = [HCO_3^-] = 1,0 \times 10^{-4} M$ . **15.70** (a)  $H_2SO_4 > H_2SeO_4$ . (b)  $H_3PO_4 > H_3AsO_4$ . **15.72** Fenolün eşlenik bazı rezonans nedeniyle kararlıdır. **15.78** (a) Nötral. (b) Bazik. (c) Asidik. (d) Asidik. **15.80**  $HZ < HY < HX$ . **15.82** 4,82. **15.84** Bazik. **15.88** (a)  $Al_2O_3 < BaO < K_2O$ . (b)  $CrO_3 < Cr_2O_3 < Cr_2O$ . **15.90**  $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$ . Lewis asit-baz tepkimesi. **15.94**  $AlCl_3$  Lewis asidi.  $Cl^-$  Lewis bazıdır. **15.96**  $CO_2$  ve  $BF_3$ . **15.98** 0,0094 M. **15.100** 0,106 L. **15.102** Hayır. **15.104** Hayır. hacim aynıdır. **15.106**  $CrO$  bazik ve  $CrO_3$  asidiktir. **15.108**  $4,0 \times 10^2$ . **15.110** 7,00. **15.112**  $NH_3$ . **15.114** (a) 7,43. (b)  $pD < 7,43$ . (c)  $pD + pOD = 14,87$ . **15.116** 1,79. **15.118**  $F^-$  iyonu  $HF_2^-$  oluşturmak üzere  $HF$  ile tepkimeye girer, böylece  $HF$ 'ün iyonlaşması sağa kayar. **15.120** (b) 6,80. **15.122**  $[H^+] = [H_2PO_4^-] = 0,0239 M$ .  $[H_3PO_4] = 0,076 M$ .  $[HPO_4^{2-}] = 6,2 \times 10^{-8} M$ .  $[PO_4^{3-}] = 1,2 \times 10^{-18} M$ . **15.124** Pyrex camı %10–25 oranında asidik bir oksit olan  $B_2O_3$  içerir. **15.126**  $[Na^+] = 0,200 M$ .  $[HCO_3^-] = [OH^-] = 4,6 \times 10^{-3} M$ .  $[H_2CO_3] = 2,4 \times 10^{-8} M$ .  $[H^+] = 2,2 \times 10^{-12} M$ . **15.128**  $H^+$  iyonu  $CN^-$  iyonunu  $HCN$ 'e dönüştürür,  $HCN$  gaz fazına kaçır. **15.130** 0,25 g. **15.132** -0,20. **15.134** (a) Denge sağa kayacaktır. (b) Sola kayar. (c) Etki etmez. (d) Sağa kayar. **15.136** Aminler  $RNH_3^+$  tuzlarına dönüştürülür. **15.138**  $1,4 \times 10^4$ . **15.140** 4,40. **15.142** Bazik ortamda, amonyum tuzu keskin kokulu amonyağa dönüştür. **15.144** (c). **15.146** 21 mL. **15.148**  $HX$  kuvvetli bir asittir. **15.150** Mg. **15.152** 1,57. 1,00 M  $HF$  içerisinde  $[CN^-] = 1,8 \times 10^{-8} M$  ve 1,00 M  $HCN$  içerisinde  $[CN^-] = 2,2 \times 10^{-5} M$ 'dir.  $HF$ .  $HCN$ 'den daha kuvvetli bir asittir. **15.154** 6,02. **15.156** 1,18. **15.158** (a)  $pH = 7,24$ . (b) Her bir  $OH^-$  iyonu için 10,000  $H_3O^+$  iyonu. **15.160** Her ikisi içinde -55,9 kJ/mol'dür, çünkü her ikisi de aynı net iyonik eşitliğe sahiptir.

## Bölüm 16

**16.6** (a) 11,28. (b) 9,08. **16.10** (a), (b), ve (c). **16.12** Her ikisi içinde 4,74. Daha yüksek derişime sahip olduğu için (a) daha etkilidir. **16.14** 7,03. **16.16** 10. Aside karşı daha etkilidir. **16.18** (a) 4,82. (b) 4,64. **16.20**  $HCl$ . **16.22** (1) (a): 5,10. (b): 4,82. (c): 5,22. (d): 5,00. (2) 4,90. (3) 5,22. **16.24** 0,53 mol. **16.28** 90,1 g/mol. **16.30** 0,467 M. **16.32**  $[H^+] = 3,0 \times 10^{-13} M$ .  $[OH^-] = 0,0335 M$ .  $[Na^+] = 0,0835 M$ .  $[CH_3COO^-] = 0,0500 M$ .  $[CH_3COOH] = 8,4 \times 10^{-10} M$ . **16.34** 8,23. **16.36** (a) 11,36. (b) 9,55. (c) 8,95. (d) 5,19. (e) 1,70. **16.38** (1) (c). (2) (a). (3) (d). (4) (b). Eşdeğerlik noktasında  $pH < 7$ 'dir. **16.40**  $6,0 \times 10^6$ . **16.44**  $NaOH$ 'i nötrileştiren  $H_2CO_3$ 'i oluşturmak üzere  $CO_2$  suda çözünür. **16.46** 5,70. **16.54** (a)  $7,8 \times 10^{10}$ . (b)  $1,8 \times 10^{18}$ . **16.56**  $1,8 \times 10^{10}$ . **16.58**  $2,2 \times 10^4 M$ . **16.60**  $2,3 \times 10^9$ . **16.62**  $[Na^+] = 0,045 M$ .  $[NO_3^-] = 0,076 M$ .  $[Sr^{2+}] = 0,016 M$ .  $[F^-] = 1,1 \times 10^4 M$ . **16.64**  $pH$  3,34'den büyük 8,11'den küçüktür. **16.68** (a) 0,013 M. (b) 2,2



$\times 10^{-4} M$ . (c)  $3,3 \times 10^{-3} M$ . **16.70** (a)  $1,0 \times 10^{-5} M$ . (b)  $1,1 \times 10^{-10} M$ . **16.72** (b), (c), (d), ve (e). **16.74** (a)  $0,016 M$ . (b)  $1,6 \times 10^{-6} M$ . **16.76** Evet. **16.80**  $[Cd^{2+}] = 1,1 \times 10^{-18} M$ .  $[Cd(CN)_4^{2-}] = 4,2 \times 10^{-3} M$ ,  $[CN^-] = 0,48 M$ . **16.82**  $3,5 \times 10^{-5} M$ . **16.84** (a)  $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$ . (b)  $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$ . (c)  $Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$ . **16.88**  $0,011 M$ . **16.90**  $Cl^-$  iyonları veya alev testi kullanılır. **16.92**  $2,51'$ 'den  $4,41'e$ . **16.94**  $1,8 \times 10^2 mL$ . **16.96**  $1,28 M$ . **16.98**  $[H^+] = 3,0 \times 10^{-13} M$ .  $[OH^-] = 0,0335 M$ .  $[HCOO^-] = 0,0500 M$ .  $[HCOOH] = 8,8 \times 10^{-11} M$ .  $[Na^+] = 0,0835 M$ . **16.100**  $9,97 g$ .  $pH = 13,04$ . **16.102**  $6,0 \times 10^3$ . **16.104**  $0,036 g/L$ . **16.106** (a)  $1,37$ . (b)  $5,97$ . (c)  $10,24$ . **16.108** İlk olarak  $HgI_2$  çökeleği oluşur, daha fazla  $KI$  ilavesi sonucu  $HgI_4^{2-}$  oluşumu ile çökelek çözünür. **16.110**  $7,82 - 10,38$ . **16.112** (a)  $3,60$ . (b)  $9,69$ . (c)  $6,07$ . **16.114** (a)  $MCO_3 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$ .  $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$ . (b)  $24,3 g/mol$ .  $Mg$ . **16.116**  $2$ . **16.118** (a)  $12,6$ . (b)  $8,8 \times 10^{-6} M$ . **16.120** (a) Sülfat. (b) Sülfür. (c) İyodür. **16.122** Çözünmezler. **16.124** İyon halindeki polifenoller koyu bir renge sahiptir. Limon suyundan gelen  $H^+$  iyonları dengeyi kaydıracağı için renk açılır. **16.126** Evet. **16.128** (c). **16.130** (a)  $1,7 \times 10^{-7} M$ . (b)  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ 'dan daha fazla çözünür. (c)  $12,40$ . (d)  $1,9 \times 10^{-8} M$ . (e) Daha büyük miktarda bulunduğu için  $Ca^{2+}$ 'dır. **16.132**  $pH = 1,0$ 'da tamamen protonlanır;  $pH = 7,0$ 'da dipolar iyonudur;  $pH = 12,0$ 'da tamamen iyonlaşır. **16.134** (a)  $8,4 mL$ . (b)  $12,5 mL$ . (c)  $27,0 mL$ . **16.136** (a) Seyreltmeden önce ve sonra  $4,74$ . (b) Seyreltmeden önce  $2,52$  ve seyreltmeden sonra  $3,02$ . **16.138**  $4,75$ . **16.140** (a)  $0,0085 g$ . (b)  $2,7 \times 10^{-8} g$ . (c)  $1,2 \times 10^{-4} g$ . **16.142** (1) (a) asidinin başlangıç  $pH$ 'sı daha düşüktür. (2) (a) için eşdeğerlik noktasının yarısındaki  $pH$  daha düşüktür. (3) Asit (a) için eşdeğerlik noktasındaki  $pH$  daha düşüktür, bu durum (a)'nın (b)'den daha zayıf konjuge baz oluşturacağını gösterir. Bu nedenle, (a) kuvvetli bir asittir. **16.144**  $[Cu^{2+}] = 1,8 \times 10^{-7} M$ .  $[OH^-] = 3,6 \times 10^{-7} M$ .  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-5} M$ .

## Bölüm 17

**17.6** (a)  $0,25$ . (b)  $8 \times 10^{-31}$ . (c)  $\approx 0$ . **17.10** (c)  $< (d) < (e) < (a) < (b)$ . Katılar gazlardan daha düşük entropiye sahiptirler. Daha karmaşık yapılar daha yüksek entropiye sahiptirler. **17.12** (a)  $47,5 J/K \cdot mol$ . (b)  $-12,5 J/K \cdot mol$ . (c)  $-242,8 J/K \cdot mol$ . **17.14** (a)  $\Delta S < 0$ . (b)  $\Delta S > 0$ . (c)  $\Delta S > 0$ . (d)  $\Delta S < 0$ . **17.18** (a)  $-1139 kJ/mol$ . (b)  $-140,0 kJ/mol$ . (c)  $-2935,0 kJ/mol$ . **17.20** (a) Tüm sıcaklıklarda. (b)  $111 K$ 'nin altında. **17.24**  $8,0 \times 10^1 kJ/mol$ . **17.26**  $4,572 \times 10^2 kJ/mol$ .  $7,2 \times 10^{81}$ . **17.28** (a)  $-24,6 kJ/mol$ . (b)  $-1,33 kJ/mol$ . **17.30**  $-341 kJ/mol$ . **17.32**  $-2,87 kJ/mol$ . Süreç yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **17.36**  $1 \times 10^3$ . Glikoz + ATP  $\longrightarrow$  glikoz 6-fosfat + ADP.  $1 \times 10^3$ . **17.38** (a)  $0$ . (b)  $4,0 \times 10^4 J/mol$ . (c)  $-3,2 \times 10^4 J/mol$ . (d)  $6,4 \times 10^4 J/mol$ . **17.40** Pozitif. **17.42** (a)  $\Delta G > 0$  olduğu için tepkime mümkün değildir. (b) Tepkime çok yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. (c) Tepkenler ve ürünler zaten denge derişimindedirler. **17.44** Tüm durumlarda  $\Delta H > 0$  ve  $\Delta S > 0$ 'dır. (a) için  $\Delta G < 0$  (b) için  $\Delta G = 0$  ve (c) için  $\Delta G > 0$ 'dır. **17.46**  $\Delta S > 0$ . **17.48** (a) Birçok sıvı benzer bir yapıya sahiptir, bu yüzden sıvı halde buhar hale geçişte entropi değişimleri benzerdir. (b) Hidrojen bağı yapımlarından dolayı etanol ve su için  $\Delta S_{buh}$  değeri büyüktür (Bu sıvılarda az sayıda mikrohale vardır). **17.50** (a)  $2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$ . (b) Yükseltgeyici reaktif:  $NO$ ; indirgeyici reaktif:  $CO$ . (c)  $3 \times 10^{120}$ . (d)  $1,2 \times 10^{18}$ . Soldan sağa doğru. (e) Hayır. **17.52**  $2 \times 10^{-10}$ . **17.54**  $2,6 \times 10^{-9}$ . **17.56**  $976 K$ . **17.58**  $\Delta S < 0$ ;  $\Delta H < 0$ . **17.60**  $55 J/K \cdot mol$ . **17.62** Çevrenin entropisindeki artış sistemin entropisinin azalmasına neden olur. **17.64**  $56 J/K$ . **17.66**  $4,5 \times 10^5$ . **17.68**  $4,8 \times 10^{75} atm$ . **17.70** (a) Doğru. (b) Doğru. (c) Yanlış. **17.72**  $C + CuO \rightleftharpoons CO + Cu$ .  $6,1$ .

**17.74**  $673,2 K$ . **17.76** (a)  $7,6 \times 10^{14}$ . (b)  $4,1 \times 10^{12}$ . **17.78** (a) Ters bir disproporsiyasyon tepkimesi. (b)  $8,2 \times 10^{15}$ . Evet büyük bir  $K$  değeri bu işlemi daha etkin yapar. (c) Daha az etkili. **17.80**  $1,8 \times 10^{70}$ . Tepkime büyük bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **17.82** Sadece filizi ısıtmak uygulanabilir bir işlem değildir.  $-214,3 kJ/mol$ . **17.84**  $K_p = 36,981 K$ . Hayır. **17.86** Negatif. **17.88** Mol yüzdeleri: bütan = %30; isobütan = %70. Evet. **17.90** (a)  $Na(s)$ :  $99,69 J/K \cdot mol$ . (b)  $S_2Cl_2(g)$ :  $331,5 J/K \cdot mol$ . (c)  $FeCl_2(k)$ :  $117,9 J/K \cdot mol$ . **17.92** Mol kesirleri:  $CO = 0,45$ ,  $CO_2 = 0,55$ .  $900^\circ C$  için  $25^\circ C$ 'deki  $\Delta G_{ol}^0$  değerini kullanın. **17.94**  $617 J/K$ . **17.96**  $3 \times 10^{13} s$ . **17.98**  $\Delta S_{sistem} = -327 J/K \cdot mol$ ,  $\Delta S_{çevre} = 1918 J/K \cdot mol$ ,  $\Delta S_{çevren} = 1591 J/K \cdot mol$ . **17.100**  $q$ ,  $w$ . **17.102**  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G < 0$ . **17.104** (a)  $5,76 J/K \cdot mol$ . (b) Yönelim tamamen rasgele değildir. **17.106**  $\Delta H^0 = 33,89 kJ/mol$ ;  $\Delta S^0 = 96,4 J/K \cdot mol$ ;  $\Delta G^0 = 5,2 kJ/mol$ . Sıvıdan buhara geçiş hali endotermik bir süreçtir, bu yüzden hem  $\Delta H^0$  hem de  $\Delta S^0$  pozitiftir. Sıcaklık benzenin kaynama noktasının ( $80,1^\circ C$ ) altında olduğu için  $\Delta G^0$  değeride pozitiftir. **17.108**  $\Delta G^0 = 62,5 kJ/mol$ ;  $\Delta H^0 = 157,8 kJ/mol$ ;  $\Delta S^0 = 109 J/K \cdot mol$ . **17.110**  $0,052 atm$ 'den biraz büyüktür.

## Bölüm 18

**18.2** (a)  $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$ . (b)  $2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow 2Bi + 3H_2O + 3SnO_3^{2-}$ . (c)  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$ . (d)  $2Cl^- + 2ClO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$ . **18.12**  $2,46 V$ .  $Al + 3Ag^+ \longrightarrow 3Ag + Al^{3+}$ . **18.14**  $Cl_2(g)$  ve  $MnO_4^-$  (suda). **18.16** Sadece (a) ve (d) kendiliğinden. **18.18** (a)  $Li$ . (b)  $H_2$ . (c)  $Fe^{2+}$ . (d)  $Br^-$ . **18.20**  $-1,79 V$ . **18.24**  $0,368 V$ . **18.26** (a)  $-432 kJ/mol$ ,  $5 \times 10^{75}$ . (b)  $-104 kJ/mol$ ,  $2 \times 10^{18}$ . (c)  $-178 kJ/mol$ ,  $1 \times 10^{31}$ . (d)  $-1,27 \times 10^3 kJ/mol$ ,  $8 \times 10^{211}$ . **18.28**  $0,37 V$ ,  $-36 kJ/mol$ ,  $2 \times 10^6$ . **18.32** (a)  $2,23 V$ ,  $2,23 V$ ,  $-430 kJ/mol$ . (b)  $0,02 V$ ,  $0,04 V$ ,  $-23 kJ/mol$ . **18.34**  $0,083 V$ . **18.36**  $0,010 V$ . **18.40**  $1,09 V$ . **18.48** (b)  $0,64 g$ . **18.50** (a)  $2,10 \times 10^3 dolar$ . (b)  $2,46 \times 10^3 dolar$ . (c)  $4,70 \times 10^3 dolar$ . **18.52** (a)  $0,14 mol$ . (b)  $0,121 mol$ . (c)  $0,10 mol$ . **18.54** (a)  $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ . (b)  $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ . (c)  $6,0 \times 10^2 C$ . **18.56** (a)  $0,589 Cu$ . (b)  $0,133 A$ . **18.58**  $2,3 saat$ . **18.60**  $9,66 \times 10^4 C$ . **18.62**  $0,0710 mol$ . **18.64** (a) Anot:  $Cu(k) \longrightarrow Cu^{2+}(suda) + 2e^-$ . Katot:  $Cu^{2+}(suda) + 2e^- \longrightarrow Cu(k)$ . (b)  $2,4 \times 10^2 g$ . (c) Bakır,  $Ag$  ve  $Au$ 'dan daha kolay yükseltgenir. Bakır iyonları ( $Cu^{2+}$ )  $Fe^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonlarından daha kolay indirgenir. **18.66**  $0,0296 V$ . **18.68**  $0,156 M$ .  $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$ . **18.70** %  $45,1$ . **18.72** (a)  $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$  (b) %  $5,40$ . **18.74**  $0,231 mg Ca^{2+}/mL kan$ . **18.76** (a)  $0,80 V$ . (b)  $2Ag^+ + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2H^+$ . (c) (i)  $0,92 V$ . (ii)  $1,10 V$ . (d) Hücre bir pH metre gibi çalışır. **18.78** Flor gazı su ile tepkimeye girer. **18.80**  $2,5 \times 10^2 saat$ . **18.82**  $Hg_2^{2+}$ . **18.84**  $[Mg^{2+}] = 0,0500 M$ .  $[Ag^+] = 7 \times 10^{-55} M$ ,  $1,44 g$ . **18.86** (a)  $0,206 L H_2$ . (b)  $6,09 \times 10^{23}/mol e^-$ . **18.88** (a)  $-1356,8 kJ/mol$ . (b)  $1,17 V$ . **18.90**  $+3$ . **18.92**  $6,8 kJ/mol$ .  $0,064$ . **18.94** Her iki hücrede de, anot solda katot sağdadır. Galvanik hücrede, anot negatif katot ise pozitif olarak yüklenmiştir. Elektrolitik bir hücrede durum tam tersidir. Elektronlar galvanik hücredeki anottan elektrolitik hücredeki katoda ve elektrolitik hücredeki anottan galvanik hücredeki katoda doğru hareket ederler. **18.96**  $1,4 A$ . **18.98**  $+4$ . **18.100**  $1,60 \times 10^{19} C/e^-$ . **18.102**  $Li^+/Li$  ve  $F_2/F^-$  den oluşan bir pil en fazla  $5,92 V$  gerilim verir. Etkin olan yükseltgen ve indirgen türleri kontrol altında tutmak zordur. **18.104**  $0,030 V$ . **18.106**  $2 \times 10^{20}$ . **18.108** (a)  $X$  için  $E^0$  negatif,  $Y$  için  $E^0$  pozitiftir. (b)  $0,59 V$ . **18.110** (a)  $O_2$ 'nin indirgenme potansiyeli altını yükseltmek için yetersizdir. (b) Evet. (c)  $2Au + 3F_2 \longrightarrow 2AuF_3$ . **18.112**  $[Fe^{2+}] = 0,0920 M$ .  $[Fe^{3+}] = 0,0680 M$ . **18.114**  $E^0 = 1,09 V$ . Kendiliğinden. **18.116** (a)  $Ni$ . (b)



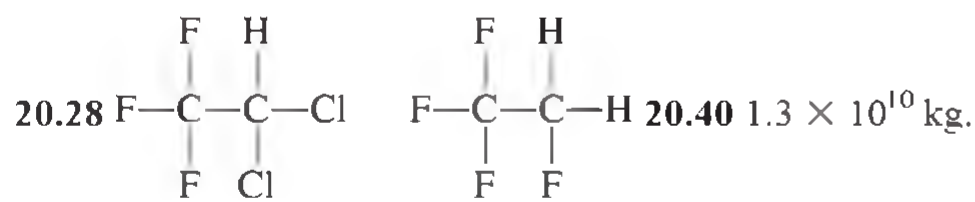
Pb. (c) Zn. (d) Fe. **18.118** (a) Değişmez. (b) Değişmez. (c) Karesi katı olur. (d) İki katı olur. (e) İki katı olur. **18.120** Daha kuvvetlidir. **18.122**  $4,4 \times 10^2$  atm. **18.124** (a)  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$  (1/2) $\text{O}_2 + 2e^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$ . 1,65 V. (b) 1,63 V. (c)  $4,87 \times 10^3$  kJ/kg. (d) 62 L. **18.126** -3,05 V. **18.128**  $1 \times 10^{14}$ . **18.130** (b) 104 A saat.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi azalmaya devam eder. (c) 2,01 V;  $-3,88 \times 10^2$  kJ/mol. **18.132** 217 dolar. **18.134** -0,037 V. **18.136**  $2 \times 10^{37}$ . **18.138** 5 mol ATP. **18.140** 2,87 V.

## Bölüm 19

**19.6** (Z,N,A)  $\frac{1}{2}\alpha$  bozunması: (-2, -2, -4).  $-\frac{1}{2}\beta$  bozunması: (+1, -1, 0).  $+\frac{1}{2}\beta$  bozunması: (-1, +1, 0).  $e^-$  yakalaması: (-1, +1, 0). **19.8** (a)  $-\frac{1}{2}\beta$ . (b)  $^{40}_{20}\text{Ca}$  (c)  $\frac{4}{2}\alpha$ . (d)  $^1_0n$ . **19.16** (a)  $^9_3\text{Li}$ . (b)  $^{25}_{11}\text{Na}$ . (c)  $^{48}_{21}\text{Sc}$ . **19.18** (a)  $^{10}_{10}\text{Ne}$ . (b)  $^{45}_{20}\text{Ca}$ . (c)  $^{92}_{43}\text{Tc}$ . (d)  $^{195}_{80}\text{Hg}$ . (e)  $^{242}_{96}\text{Cm}$ . **19.20**  $6 \times 10^9$  kg/s. **19.22** (a)  $4,55 \times 10^{12}$  J;  $1,14 \times 10^{12}$  J/nükleon. (b)  $2,36 \times 10^{10}$  J;  $1,28 \times 10^{12}$  J/nükleon. **19.26** 0,251 d<sup>-1</sup>. 2,77 d. **19.28** 2,7 d. **19.30**  $^{208}_{82}\text{Pb}$ . **19.32** A: 0; B: 0,25 mol; C: 0; D: 0,75mole. **19.34**  $^{224}_{88}\text{Ra}$ . **19.38** (a)  $^{80}_{34}\text{Se} + ^2_1\text{H} \longrightarrow ^1_1\text{p} + ^{81}_{34}\text{Se}$ . (b)  $^4_2\text{Be} + ^2_1\text{H} \longrightarrow 2^1_1\text{p} + ^9_3\text{Li}$ . (c)  $^{10}_5\text{B} + ^1_0n \longrightarrow \frac{4}{2}\alpha + ^3_1\text{Li}$ . **19.40**  $^{198}_{80}\text{Hg} + ^1_0n \longrightarrow ^{198}_{79}\text{Au} + ^1_1\text{p}$ . **19.52**  $\text{IO}_3^-$  sadece  $\text{IO}_4^-$  den oluşur. **19.54**  $^{99}_{43}\text{Tc}$  insan vücuduna verilir. Birkaç gün sonra kırmızı kan hücreleri izole edilir ve hemogloblin moleküllerinden gelen radyoaktivite izlenir. **19.56** (a)  $^{55}_{25}\text{Mn} \longrightarrow ^{50}_{24}\text{Cr} + ^{55}_{25}\beta$  (b) Üç yarı ömür. **19.58** Nükleonlar için Pauli dışlama ilkesine benzer şekilde. **19.60** (a) 0,343 mCi. (b)  $^{237}_{93}\text{Np} \longrightarrow \frac{4}{2}\alpha + ^{233}_{91}\text{Pa}$ . **19.62** (a)  $1,040 \times 10^{12}$  J/nükleon. (b)  $1,111 \times 10^{12}$  J/nükleon. (c)  $1,199 \times 10^{12}$  J/nükleon. (d)  $1,410 \times 10^{12}$  J/nükleon. **19.64**  $^{18}_7\text{N} \longrightarrow ^{18}_8\text{O} + ^{-1}_0\beta$ . **19.66** Radyoaktif yaş tayini. **19.68** (a)  $^{209}_{83}\text{Bi} + \frac{4}{2}\alpha \longrightarrow ^{211}_{85}\text{At} + ^1_0n$ . (b)  $^{219}_{83}\text{Bi}$  (α, 2n)  $^{215}_{85}\text{At}$ . **19.70** Güneş tanecikler üzerinde daha fazla çekim uygular. **19.72**  $2,77 \times 10^3$  yıl. **19.74** (a)  $^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow ^{40}_{18}\text{Ar} + ^{-1}_0\beta$ . (b)  $3,0 \times 10^9$  yıl. **19.76** (a)  $^{90}_{38}\text{Sr}$ :  $5,59 \times 10^{15}$  J;  $^{90}_{39}\text{Y}$ :  $2,84 \times 10^{13}$  J. (b) 0,024 mole. (c)  $4,26 \times 10^6$  kJ. **19.78**  $2,7 \times 10^{14}$  I-131 atomu. **19.80**  $5,9 \times 10^{23}$ /mol. **19.82** Yer çekimi hariç hepsi. **19.84** U-238 ve Th-232. Uzun yarılanma ömrü. **19.86**  $8,3 \times 10^{-4}$  nm. **19.88**  $^1_1\text{H}$ . **19.90** Yansıyan nötronlar nükleer bir zincir tepkimesine neden olurlar. **19.92**  $2,1 \times 10^2$  g/mol. **19.94** Birinci basamak:  $^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{234}_{91}\text{Pa} + ^{-1}_0\beta$  İkinci basamak:  $^{234}_{91}\text{Pa} \longrightarrow ^{234}_{92}\text{U} + ^{-1}_0\beta$ . Üçüncü basamak:  $^{234}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{230}_{90}\text{Th} + \frac{4}{2}\alpha$ . Dördüncü basamak:  $^{230}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{226}_{88}\text{Ra} + \frac{4}{2}\alpha$ . Beşinci basamak:  $^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + \frac{4}{2}\alpha$ . **19.96** (a)  $^{238}_{94}\text{Pu} \longrightarrow \frac{4}{2}\alpha + ^{234}_{92}\text{U}$ . (b)  $t = 0$ : 0,58 mW;  $t = 10$  yıl: 0,53 mW. **19.98** 0,49 rem. **19.100** Zincir reaksiyonu sırasında elde edilen yüksek sıcaklık küçük ölçekli bir nükleer füzyona neden olur:  $^1_1\text{H} + ^3_1\text{H} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0n$  Ek nötronlar daha kuvvetli bir fisyon bombasına neden olurlar. **19.102** 21,5 mL. **19.104** Hayır. Eşitlik (19.1)'e göre enerji ve kütle birbirine dönüştür. **19.106** (a)  $1,69 \times 10^{12}$  J. (b)  $1,23 \times 10^{12}$  J. Bir proton diğer protonların itmesinden etkileneceği için bir nötrondan daha düşük bir bağlanma enerjisine sahiptir.

## Bölüm 20

**20.6**  $3,3 \times 10^4$  atm. **20.8**  $\text{N}_2$ :  $3,96 \times 10^{18}$  kg;  $\text{O}_2$ :  $1,22 \times 10^{18}$  kg;  $\text{CO}_2$ :  $2,63 \times 10^{15}$  kg. **20.12**  $3,57 \times 10^{19}$  J. **20.22**  $5,2 \times 10^6$  kg/gün.  $5,6 \times 10^{14}$  kJ. **20.24** Dalga boyu yeterince kısa değildir. **20.26** 434 nm. Her ikisinde.



**20.42** Etan ve propan sera gazıdır. **20.50** 4,34. **20.58**  $1,2 \times 10^{11}$  M/s. **20.60** (b). **20.66** %0,12. **20.68** Endotermik. **20.70**  $\text{O}_2$ . **20.72** 5,72. **20.74** 394 nm. **20.76** Yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. **20.78** Ağaç halkalarının boyutu  $\text{CO}_2$  içeriği ile bağlantılıdır. Buz içerisindeki  $\text{CO}_2$ 'in yaşı radyokarbon tarihleme yöntemi ile belirlenebilir. **20.80** 165 kJ/mol. **20.82**  $5,1 \times 10^{20}$  foton. **20.84** (a) 62,6 kJ/mol. (b) 38 dakika. **20.86**  $5,6 \times 10^{23}$ . **20.88**  $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\cdot$

## Bölüm 21

**21.12** 111 saat. **21.14** Kok veya karbonmonoksit ile indirgenmenin ardından sülfür kavrulur. **21.16** (a)  $8,9 \times 10^{12}$  cm<sup>3</sup>. (b)  $4,0 \times 10^8$  kg. **21.18** Demirin elektrolitik olarak üretilmesine gerek yoktur. **21.28** (a)  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ . (b)  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (d)  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (e)  $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . (f) Tepkime gerçekleşmez. **21.30** 5,59 L. **21.34** İlk olarak  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  oluşturmak üzere Mg ile  $\text{HNO}_3$  tepkimeye girer. Isıtma sonucu,  $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ . **21.36** Üçüncü elektron neon çekirdeğinden uzaklaştırılır. **21.38** Helyum dolu kabuk asal gaz dağılımına sahiptir. **21.40** (a) CaO. (b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (c)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in sulu bir süspansiyonu. **21.44** 60,7 saat. **21.46** (a) 1,03 V. (b)  $3,32 \times 10^4$  kJ/mol. **21.48**  $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$ . **21.50** Çünkü  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AlCl}_3$  oluşturmak üzere ayrışır. **21.52**  $sp^3$ 'ten  $sp^2$ . **21.54** 65,4 g/mol. **21.56** Hayır. **21.58** (a) 1482 kJ/mol. (b) 3152,8 kJ/mol. **21.60** Magnezyum, magnezyum nitrit oluşturmak üzere azot ile tepkimeye girer. **21.62** (a) Suda  $\text{Al}^{3+}$  iyonları  $\text{H}^+$  iyonlarını oluşturacak şekilde hidroliz olur. (b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kuvvetli baz çözeltilerinde  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  oluşturmak üzere çözünür. **21.64**  $\text{CaO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . **21.66** Birbirine yakın enerji seviyeleri arasında elektronik geçişler (görünür bölgede). **21.68** NaF: dış macunu katkı maddesi;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : akıl hastalığı tedavisi;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : antiasit;  $\text{CaCO}_3$ : antiasit;  $\text{BaSO}_4$ : sindirim sistemi hastalıklarının X-ışını ile tanımlanmasında;  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NaCO}_3$ : antiasit. **21.70** (i) Hem Li hem de Mg oksitleri oluşturur. (ii) Mg gibi, Li'da nitrit oluşturur. (iii) Li ve Mg'un karbonat, florür ve fosfat tuzlarının çözünürlüğü düşüktür. **21.72** Zn. **21.74**  $\text{D} < \text{A} < \text{C} < \text{B}$ . **21.76** 727 atm.

## Bölüm 22

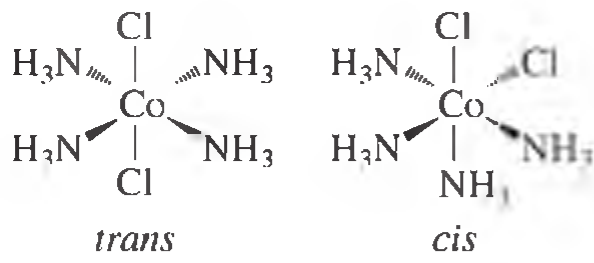
**22.12** (a) Hidrojen hidrürleri oluşturmak üzere alkali metaller ile tepkimeye girer. (b) Hidrojen su oluşturmak üzere oksijen ile tepkimeye girer. **22.14** Hidrojeni diğer gazlardan ayırmak için paladyum metali kullanılır. **22.16** 11 kg. **22.18** (a)  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ . (b)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ . (c)  $2\text{Li} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{LiH}$ .  $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$ . **22.26**  $\text{C} \equiv \text{C}^2$ . **22.28** (a)  $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . (b)  $\text{CO}_2$ .  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  çözeltisi ile tepkimeye girdiğinde beyaz bir çökelek ( $\text{CaCO}_3$ ) oluşturur. **22.30** Isıtma sonucu bikarbonat iyonu ayrışır:  $2\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .  $\text{Mg}^{2+}$  iyonları  $\text{MgCO}_3$  oluşturmak üzere  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonları ile birleşir. **22.32** İlk olarak,  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Daha sonra,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaHCO}_3$ . **22.34** Evet. **22.40** (a)  $2\text{NaNO}_3 \longrightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ . (b)  $\text{NaNO}_3 + \text{C} \longrightarrow \text{NaNO}_2 + \text{CO}$ . **22.42**  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Yüksek basınçta. **22.44**  $\text{NH}_3$  ve  $\text{HCl}$  oluşturacak şekilde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ayrışır. **22.46**  $\text{HNO}_3$ 'te N en yüksek (+5) yükseltgenme basamağındadır. **22.48** Avantajlı tepkime:  $4\text{Zn} + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ . **22.50** Doğrusal. **22.52** -1168 kJ/mol. **22.54**  $\text{P}_4$ . 125 g/mol. **22.56**  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{HPO}_3$ . 60,4 g. **22.58**



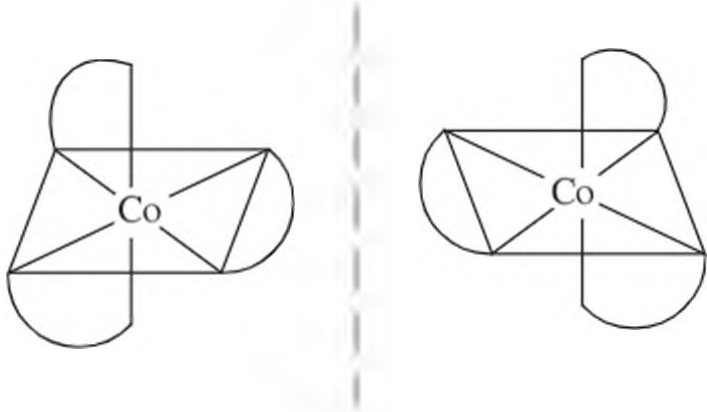
$sp^3$ . **22.66**  $-198,3 \text{ kJ/mol}$ ,  $6 \times 10^{34}$ ,  $6 \times 10^{34}$ . **22.68** 0;  $-1$ . **22.70**  $4,4 \times 10^{11} \text{ mol}$ ;  $1,4 \times 10^{13} \text{ g}$ . **22.72** 79.1 g. **22.74** S atomu çevresindeki Cl, Br ve I atomları çok büyüktür. **22.76** 35 g. **22.78**  $9\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaI} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{NaHSO}_4$ . **22.82**  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$ . HCl gazı uzaklaşacağı için denge sağa kayar. **22.84** 25,3 L. **22.86** Sülfirik asit sodyum bromürü moleküler bromu yükseltir. **22.88** 2,81 L. **22.90**  $\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} \longrightarrow \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$ . C yükseltir; I indirir. **22.92** (a)  $\text{SiCl}_4$ . (b) F. (c) F. (d)  $\text{CO}_2$ . **22.94** Değişmez. **22.96** (a)  $2\text{Na} + \text{D}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOD} + \text{D}_2$ . (b)  $2\text{D}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{D}_2 + \text{O}_2$  (elektroliz).  $\text{D}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{DCl}$ . (c)  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{D}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{Mg(OD)}_2 + 2\text{ND}_3$ . (d)  $\text{CaC}_2 + 2\text{D}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{D}_2 + \text{Ca(OD)}_2$ . (e)  $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{D}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Be(OD)}_2 + \text{CD}_4$ . (f)  $\text{SO}_3 + \text{D}_2\text{O} \longrightarrow \text{D}_2\text{SO}_4$ . **22.98** (a) Yüksek basınçta su  $100^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kaynar. (b) Bu yüzden su büyük miktardaki kükürt tortularını eritebilir. (c) Kükürt tortuları yapısal olarak zayıftır. Geleneksel madencilik tehlikeli olabilir. **22.100** C—D bağları daha yavaş bir hızla kırılır. **22.102** Moleküler oksijen güçlü bir yükseltgen türdür, glikoz gibi maddeler ile tepkimeye girerek büyüme ve yaşamsal fonksiyonlar için gerekli olan enerjinin açığa çıkmasını sağlar. Moleküler azot (azot azot üçlü bağın içeren) oda sıcaklığında çok aktif değildir. **22.104**  $25^\circ\text{C}$ :  $9,61 \times 10^{22}$ ;  $1000^\circ\text{C}$ : 138. Yüksek sıcaklık CO oluşumunu sağlar. **22.106** 1,18.

## Bölüm 23

**23.12** (a) +3. (b) 6. (c) okzalot. **23.14** (a) Na: +1, Mo: +6. (b) Mg: +2, W: +6. (c) Fe: 0. **23.16** (a) *cis*-diklorobis(etilendiamin) kobalt(III). (b) pentaaminkloroplatin(IV) klorür. (c) pentaaminklorokobalt(III) klorür. **23.18** (a)  $[\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2]^+$ . (b)  $\text{Fe(CO)}_5$ . (c)  $\text{K}_2[\text{Cu(CN)}_4]$ . (d)  $[\text{Co(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . **23.24** (a) 2. (b) 2. **23.26** (a) İki geometrik izomer:



(b) iki optik izomer:

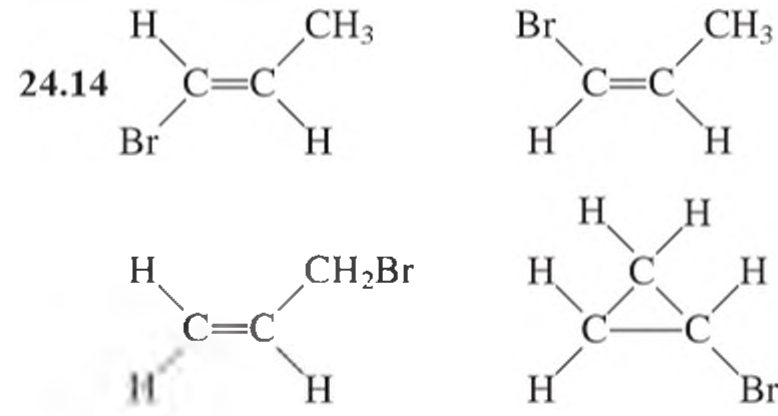


**23.34** CN güçlü alan ligandıdır. UV bölgeye (mavi) yakın kısımda soğurma yapar bu yüzden sarı görünür. **23.36** (a) Turuncu. (b) 255 kJ/mol. **23.38**  $[\text{Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . 2 mol. **23.42**  $^{14}\text{CN}^-$  ( $\text{NaCN}$ 'de) işaretlemesi kullanılır. **23.44** İlk olarak  $\text{Cu(CN)}_2$  (beyaz) oluşur. Bu  $\text{Cu(CN)}_4^{2-}$  olarak tekrar çözünür. **23.46**  $1,4 \times 10^2$ . **23.48**  $\text{Mn}^{3+}$ . Çünkü  $\text{Cr}^{3+}$  iyonunun  $3d^3$  elektron dağılımı kararlıdır. **23.50** Ti: +3; Fe: +3. **23.52** Her bir hemoglobin molekülü dört Fe atomu içerir.  $1,6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ . **23.54** (a)  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]\text{Cl}_3$ . (b)  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (c)  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aynı molar derişimdeki NaCl,  $\text{MgCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_3$  çözeltilerinin elektriksel iletkenliği ile karşılaştırılır. **23.56**  $-1,8 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ ;  $6 \times 10^{30}$ . **23.58** Demir daha bol bulunur. **23.60** Oksihemoglobinin dışık spinlidir ve bu

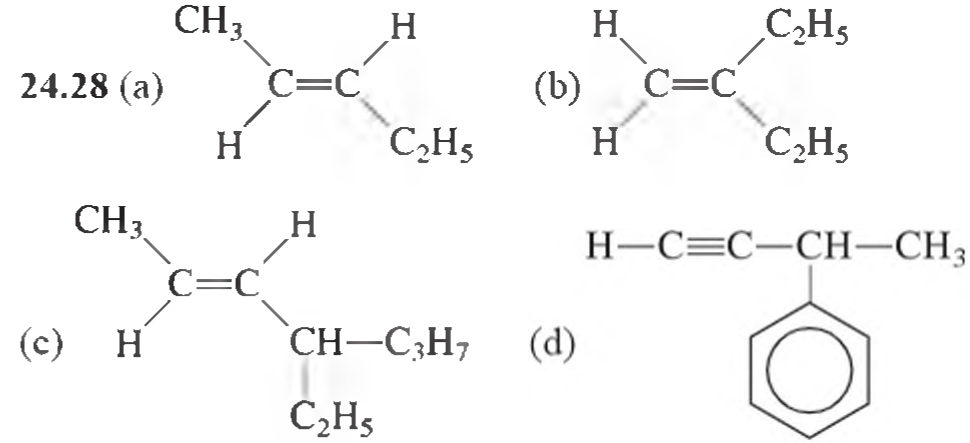
yüzden yüksek enerjili ışığa absorplar. **23.62**  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  haricinde hepsi. Renksiz iyonlar  $d^0$  ve  $d^{10}$  elektron dağılımına sahiptir. **23.64** Dipol moment ölçümü. **23.66** EDTA büyüme için gerekli olan metal iyonlarını ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) komplekse alır. **23.68** 3. **23.70**  $1,0 \times 10^{18} \text{ M}$ . **23.72**  $2,2 \times 10^{20} \text{ M}$ . **23.74** (a)  $2,7 \times 10^6$ . (b)  $\text{Cu}^+$  iyonları çözeltide kararsızdır. **23.76** (a)  $\text{Cu}^{II}$  kolaylıkla indirgenmediği için çözeltide kararsızdır. (b) Potasyumhekzaflorokuprat(III). Oktahedral. Paramanyetik. (c) Diamanyetik.

## Bölüm 24

**24.12**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ .  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ .



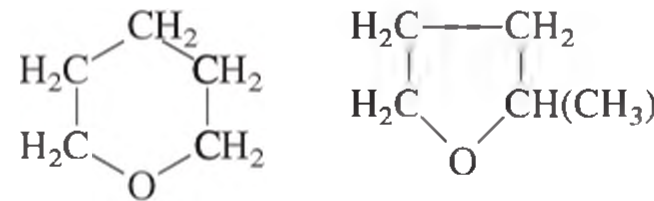
**24.16** (a) Alken veya sikloalkan. (b) Alkin. (c) Alkan. (d) (a)'daki gibi. (e) Alkin. **24.18** Hayır, çok gergindir. **24.20** (a) alkan ve (b) alkendir. Sadece bir alken hidrojen halojenür ve hidrojen ile tepkimeye girebilir. **24.22**  $-630,8 \text{ kJ/mol}$ . **24.24** (a) *cis*-1,2-diklorosiklopropan. (b) *trans*-1,2-diklorosiklopropan. **24.26** (a) 2-metilpentan. (b) 2,3,4-trimetilheksan. (c) 3-etilheksan. (d) 3-metil-1,4-pentadiene. (e) 2-pentin. (f) 3-fenil-1-pentin.



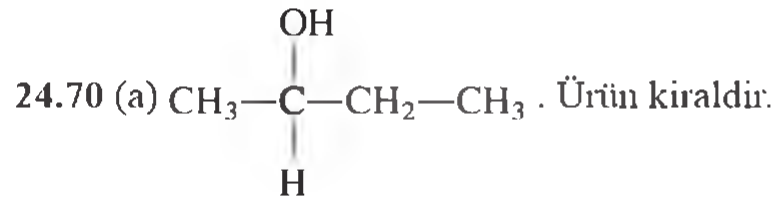
**24.32** (a) 1,3-dikloro-4-metilbenzen. (b) 2-etil-1,4-dinitrobenzen. (c) 1,2,4,5-tetrametilbenzen. **24.36** (a) Eter. (b) Amin. (c) Aldehit. (d) Keton. (e) Karboksilik asit. (f) Alkol. (g) Amino asit. **24.38**  $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Metil format. **24.40**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}_3$ . **24.42** (a) Keton. (b) Ester. (c) Eter. **24.44**  $-174 \text{ kJ/mol}$ . **24.46** (a), (c), (d), (f). **24.48** (a) İspirto. (b) Sirke. (c) Güve toprakları. (d) Organik sentez. (e) Organik sentez. (f) Antifriz. (g) Doğal gaz. (h) Sentetik polimer. **24.50** (a) 3. (b) 16. (c) 6. **24.52** (a) C: 15,81 mg, H: 1,33 mg, O: 3,49 mg. (b)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ .



**24.54** Basit ve molekül formülü:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . 88,7 g/mol.



$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . **24.56** (a) C atomları metil grubu, amino grubu ve H atomuna bağlıdır. (b) C atomu Br'a bağlıdır. **24.58**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ . **24.60** (a) Alkol. (b) Eter. (c) Aldehit. (d) Karboksilik asit. (e) Amin. **24.62** Limon suyundaki asitler aminleri çok düşük buhar basıncına sahip olan amonyum tuzlarına dönüştürürler. **24.64** Metan ( $\text{CH}_4$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), etilen glikol ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ), naftalin ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). **24.66** (a) 1. (b) 2. (c) 5. **24.68**  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  ve  $\text{HBr}$  oluşturmak üzere  $\text{CH}_4$  ile tepkimeye giren Br atomlarına ayrışır.



(b) Ürün rasemik karışımdır.

**24.72**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  veya  $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  **24.74** (a) Gliserol ve karboksilik asit arasındaki tepkime (bir ester oluşumu). (b) Katı veya sıvı yağ (alıştırmada gösterilen) +  $\text{NaOH} \longrightarrow$  Gliserol +  $3\text{RCOO Na}^+$  (sabun). (c)  $\text{C} = \text{C}$  bağına sahip moleküllerin erime noktaları düşüktür. (d)  $\text{H}_2$  gazı ile homojen veya heterojen katalizör. (e) 123.

## Bölüm 25

**25.8**  $\text{-(CH}_2-\text{CHCl-CH}_2-\text{CCl}_2\text{)-}$  **25.10** Stiren monomerlerini içeren ek bir tepkime ile. **25.12** (a)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

(b)  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ . **25.22**  $35^\circ\text{C}$  de enzim bozulmaya başlar. **25.28** Proteinler 20 amino asitten oluşur. Nükleik asitler sadece dört yapı taşından oluşur (Purinler, pirimidinler, şeker, fosfat grubu). **25.30** C-G baz çiftleri üç hidrojen bağına ve daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler ve A-T baz çifti iki hidrojen bağına sahiptir. **25.32** Bacak kasları aktiftir, yüksek metabolik hız ve bu nedenle de yüksek miyoglobin içeriğine sahiptirler. Miyoglobindeki demir içeriği etin koyu renkli olmasına neden olur. **25.34** Böceklerin kanında hemoglobin bulunmaz. Olası olmamakla birlikte insan boyutunda bir böcek metabolizması için yeterli oksijeni difüzyon yolu ile alabilir. **25.36** Her bir hemoglobin molekülünde 4 Fe atomu vardır.  $1.6 \times 10^4$  g/mol. **25.38** Çoğunlukla dağılma kuvvetleri. **25.40** Gly-Ala-Phe-Glu-His-Gly-Ala-Leu-Val. **25.42** Hayır. Enzimler bir bileşiğin iki optik izomerinden sadece birisi üzerinde etkilidirler. **25.44**  $315^\circ\text{K}$ . **25.46** Hidrojen bağı. **25.48** (a)  $-\text{COOH}$  grubu. (b)  $\text{pH} = 1.0$ : Valin tamamen protonlanmış haldedir.  $\text{pH} = 7.0$ : Sadece  $-\text{COOH}$  grubu iyonlaşır.  $\text{pH} = 12.0$ : Her iki grupta iyonlaşır. (c) 5.97. **25.50** (a)  $\bar{M}_n = 3,6$  kg/mol;  $\bar{M}_w = 4,3$  kg/mol. (b)  $\bar{M}_n = 5$  kg/mol;  $\bar{M}_w = 5$  kg/mol. (c)  $\bar{M}_n$  ve  $\bar{M}_w$  değerlerinin birbirine yakın olması polimerin boyut dağılımının küçük bir aralıkta olduğunu gösterir. (d) Hemoglobin molekülündeki dört altbirim çözeltide ayrışır ve mol kütlelerinde bir dağılıma neden olur. Miyoglobin ve sitokrom c'de alt birim yoktur. bu yüzden mol kütlelerinde bir dağılım gözlenmez.



# Fotoğraflar

## İçindekiler

sayfa v: © Robert R. Johnson, Institute for Computational Molecular Science, Temple University; sayfa vi (üstteki): © Mary Evans/Photo Researchers; sayfa vi (alttaki): © Royalty-Free/Corbis; sayfa vii (üstteki): © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; sayfa vii (alttaki): © NASA; sayfa viii (üstteki): © Sandia National Laboratories; sayfa viii (alttaki): © Michael Freeman/Corbis Images; sayfa ix (üstteki): © Mohd Abubakr; sayfa ix (alttaki): From G.N. Lewis, Valence, Dover Publications, Inc., New York 1966; sayfa x (üstteki): Courtesy Anel Aggarwal, Ph.D., and Stephen C. Harrison, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Harvard University, from A.K. Aggarwal., et al., Recognition of a DNA operator by the repressor of sayfa 434: A view at high resolution. Science 242, (11 November 1988) sayfa 899–907. © AAAS; sayfa x (alttaki): © Bryan & Cherry Alexander/Photo Researchers; sayfa xi: © Richard Megna/Fundamental Photographs; sayfa xii (üstteki): © U.S. Marine Corps photo by Lance Cpl. Ronald Stauffer; sayfa xii (ortadaki): © Michel Gangne/AFP/Getty Images; sayfa xii (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, Photographer; sayfa xiii: © Allan Morgan/PhotoLibrary; sayfa xiv (üstteki): © Car Culture/Corbis; sayfa xiv (alttaki): © Bettmann/Corbis; sayfa xv (üstteki): © CERN/ Fabienne Marcastel; sayfa xv (alttaki): © Corbis/ Vol. 188; sayfa xvi (üstteki): © James L. Dye; sayfa xvi (alttaki): © NASA ; sayfa xvii (üstteki): © J.D. Barrie and C.H. Barrie, Jr.; sayfa xvii (alttaki): © Jean Miele/Corbis; sayfa xviii: Image courtesy of the Michigan Nonotechnology Institute for Medicine and Biological Sciences

## Bölüm 1

Opener: © Robert R. Johnson, Institute for Computational Molecular Science, Temple University; Resim 1.1a: © Jean Claude Revy/Phototake; Resim 1.1b: © T.J. Florian/Rainbow; Resim 1.1c: © David Parker/Seagate/Photo Researchers; Resim 1.1d: Courtesy, Dr. Mill Gordon; Resim 1.2: © B.A.E. Inc./Alamy Images; sayfa 6: © NASA; Resim 1.4a-b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 1.7: © Fritz Goro/Time & Life Pictures/ Getty Images; sayfa 11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 13: © NASA; Resim 1.9: BIPM, International Bureau of Weights and Measures/Bureau International des Poids et Mesures, www.bipm.org; sayfa 15 (üstteki): © Comstock; sayfa 15 F-1

(alttaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 17: © NASA/JPL; Resim 1.12: Courtesy of Mettler; sayfa 25: © Leonard Lessin/Photo Researchers; sayfa 27: © Charles D. Winter/Photo Researchers; sayfa 35: © Manuel A. Palacios and Pavel Anzenbacher; sayfa 36: © Chris Butler/Science Photo Library/Photo Researchers

## Bölüm 2

Opener: © Mary Evans/Photo Researchers; Resim 2.4a-c: © The McGraw-Hill Companies, Inc./Charles D. Winters/Timeframe Photography, Inc.; sayfa 45: © The Image Bank/Getty Images; sayfa 54: © Andrew Lambert/Photo Researchers; Resim 2.13c: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 55, 57: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 2.16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 74: Vilas Ganpat Pol. izni ile yayınlamaktadır. Geridönüşüm: atık plastiklerin paramagnetik, iletken, katı, saf karbon mikrokürelere dönüşümü. Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 4753–4759. Resim. 3A. © 2010 American Chemical Society

## Bölüm 3

Opener: © Royalty-Free/Corbis; sayfa 77: © Andrew Popper/Picture Group; Resim 3.1: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 79: Courtesy National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; sayfa 80: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 81: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; sayfa 82: © Steve Allen/Getty Images; sayfa 83: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 87: © Wards Natural Science; sayfa 93: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 94: Courtesy of Scott McLaren, Center for Microanalysis of Materials, University of Illinois at Urbana-Champaign; sayfa 98: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 104: © PhotoLink/Photodisc/Getty Images; sayfa 105: © Grant Heilman/Grant Heilman Photography

## Bölüm 4

Opener: © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; Resim 4.1 a-c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.3: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Photographer; Resim

4.4: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.5: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Photographer; sayfa 124: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 126: © Sheila Terry/Photo Researchers; Resim 4.6, sayfa 129, Resim 4.9, Resim 4.10 (her ikisi de), Resim 4.12a: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.12b: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Resim 4.12c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.13a: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Photographer; Resim 4.13b, 4.14a-b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 4.15a-c: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; Resim 4.17: © Mula & Haramaty/Phototake; sayfa 144: © Jim Varney/Photo Researchers; sayfa 146, 147, Resim 4.20a-c, sayfa 152 (tümü), Resim 4.22, sayfa 155: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 156: © Courtesy Dow Chemical USA; sayfa 168: © Aronson Photo/Stock Boston; sayfa 171: © Dirck Halstead

## Bölüm 5

Opener: © NASA; sayfa 174, Resim 5.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 187: Courtesy National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; sayfa 188: © Mark Antman/The Image Works; sayfa 193: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 194: © Courtesy General Motors; sayfa 195: © Fred J. Maroon/Photo Researchers; sayfa 201: © Royalty-Free/Corbis; sayfa 207: © NASA; sayfa 208: © Carl E. Wieman/University of Colorado, Boulder; Resim 5.20: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 5.173: Courtesy Sechrist Industries, Inc.; sayfa 229 (her ikisi de): © Roger Ressmeyer/Corbis

## Bölüm 6

Opener: © Sandia National Laboratories; sayfa 231: © Jacques Jangoux/Photo Researchers; sayfa 232: © Edward Kinsman/Photo Researchers; sayfa 233: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Charles Winter, Photographer; Resim 6.2: © UPI/Corbis; sayfa 235: © 1994 Richard Megna, Fundamental Photographs, NYC; sayfa 240: © Grafton Smith Photography;



sayfa 243: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 245 © Richard Megna/Fundamental Photographs, New York; sayfa 246: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; sayfa 251: From Wouter D. Van Marken Lichtenbelt, et al. (2009) Cold-Activated Brown Adipose Tissue in Healthy Men. *N Engl J Med* 2009; 360:1500–1508. April 9, 2009; sayfa 254 (üstteki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 254 (alttaki): © JewelryStock/Alamy; sayfa 256: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 257: © Courtesy of T. Eisner and Daniel Aneshansley/Cornell University; sayfa 259 (üstteki): © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 259 (alttaki): © Orgo-Thermite; Resim 6.127: © The McGraw-Hill Companies, Inc./Mark Dierker, photographer; sayfa 275: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 7

Opener: © Michael Freeman/Corbis Images; Resim 7.1: © Tsuneo Nakamura/Photolibrary; Resim 7.4: © 1994 B.S.I.P./Custom Medical Stock Photo; sayfa 284: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; Resim 7.7: © Joel Gordon 1979; Resim 7.8: Courtesy Sargent-Welch; sayfa 291: © Professor Ahmed H. Zewail/California Institute of Technology, Dept. of Chemistry; Resim 7.14a-c: © Educational Development Center; sayfa 294 (soldaki): © Dr. Stanley Fleger/Visuals Unlimited; sayfa 294 (sağdaki): © IBM San Jose Reseach Laboratory; sayfa 314: Courtesy, Prof. Dr. Horst Weller, University of Hamburg, Institute of Physical Chemistry; sayfa 315: From Michalet, Xavier, et.al. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science* 28 (January 2005) Vol. 307 no. 5709 pp. 538–544, Resim. 4A. © AAAS; sayfa 327: © Jay M. Pasachoff and the Williams College Eclipse Expedition

## Bölüm 8

Opener: © Mohd Abubakr; sayfa 329: © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; Resim 8.10(Na): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.10(Mg), (Al), (S8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.10(Si): © Frank Wing/Stock Boston; Resim 8.10(P4): © Albert Fenn/Getty Images; Resim 8.10(Cl2), (Ar): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.14(Li), (Na): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.14(K): © Albert Fenn/Getty Images; Resim 8.14(Rb), (Cs): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.15(Be), (Mg), (Ca), (Sr), (Ba): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.15(Ra): Courtesy, Fred Bayer. Image from www.bayerf.de/pse; Resim 8.16(Ga): © McGraw-Hill Higher Education Inc./ Charles Winter, Photographer; Resim 8.16(B), (Al), (In): © L.V. Bergman/The

Bergman Collection; Resim 8.17(Grafit): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.17(İlmas): © JewelryStock/Alamy; Resim 8.17(Si): © Frank Wing/Stock Boston; Resim 8.17(Ge): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.17(Sn): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.17(Pb): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.18(P): © Albert Fenn/Getty Images; Resim 8.18(As), (Sb), (Bi): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.18(N2): © Charles D. Winter/Photo Researchers; Resim 8.19(S8), (Se8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 8.19(Te): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.20: © Joel Gordon 1979; Resim 8.21 (tümü): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 8.22a-b: © Neil Bartlett; Resim 8.23: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 360: © Culver Pictures

## Bölüm 9

Opener: © G.N Lewis/Dover Publications; sayfa 372: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 373: © Wards Natural Science; sayfa 378 (soldaki): © AP Images/Eckehard Schulz; sayfa 378 (sağdaki): © Liane Tankels/Stock Boston; sayfa 389: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 392: © Courtesy of James O. Schreck, Professor of Chemistry/University of Northern Colorado; sayfa 399: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 10

Opener: Courtesy Aneel Aggarwal, Ph.D., and Stephen C. Harrison, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Harvard University, from A.K. Aggarwal., et al., Recognition of a DNA operator by the repressor of sayfa 434: A view at high resolution. *Science* 242, (11 November 1988) pp. 899–907. © AAAS; Resim 10.21: © Donald Clegg; sayfa 456: © E. Stuart Westmorland/Photo Researchers; sayfa 457: © Luican, Adina, Guohong, Li and Andrei, Eva Y. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene layers on graphite. *Solid State Communications*. 149 (2009) 1151–1156. Resim 1C

## Bölüm 11

Opener: © Bryan & Cherry Alexander/Photo Researchers; Resim 11.9: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 475 (üstteki): © Hermann Eisenbeiss/Photo Researchers; Resim 11.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 479: © Alan Carey/The Image Works; sayfa 483: © Tony Mendoza/ Stock Boston; sayfa 488: © Byron Quintard/Jacqueline McBride/Lawrence Livermore National Labs; sayfa 490: © Courtesy of Edmund Catalogs; sayfa 491: ©

Courtesy Railway Technical Research Institute, Tokyo, Japan; sayfa 492 (üstteki): © Grant Heilman/Grant Heilman Photography; sayfa 492 (alttaki): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; sayfa 494: © Christie's Images/Corbis Images; Resim 11.37a-d: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 504: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 11.42: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 507: © Neal Preston/Corbis; sayfa 509 (soldaki): © Andrew McClenaghan/Science Photo Library/Photo Researchers; sayfa 509 (sağdaki): © E.R. Degginger/Degginger Photography; 518 (soldaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; 518 (sağdaki): © AFP Photo/Tony Ranze/Getty Images

## Bölüm 12

Opener: © Richard Megna/Fundamental Photographs; Resim 12.1 (tümü), sayfa 532: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 533: Bill Evans, U.S. Geological Survey; sayfa 539: © Hank Morgan/Photo Researchers; sayfa 540: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 12.3 (tümü): © David Phillips/Photo Researchers; sayfa 543: © John Mead/Photo Researchers; sayfa 548: © Beranger/ Photo Take; Resim 12.15: © Paul Weller; Resim 12.16: © Royalty-Free/Corbis; sayfa 557 (her ikisi): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 562: © Michael Newman/PhotoEdit

## Bölüm 13

Opener: © U.S. Marine Corps photo by Lance Cpl. Ronald Stauffer; Resim 13.3, 13.7: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 579: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 588: © Francois Lochon/Gamma Press; Resim 13.21: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 13.25: © Courtesy of Jason Matthey; Resim 13.27: © General Motors Corp. Used with Permission, GM Media Archives

## Bölüm 14

Opener: © Michel Gangne/AFP/Getty Images; sayfa 624 (üstteki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 624 (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 632: © Collection Varin-Visage/Photo Researchers; Resim 14.7, 14.10a-b, 14.11: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 653: © Barry Bishop/National Geographic Image Collection

## Bölüm 15

Opener: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, Photographer; Resim 15.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./



Ken Karp, Photographer; sayfa 676 © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; Resim 15.9 (her ikisi de): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 15.10: © Michael Melford; Resim 15.11, sayfa 709: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 721: © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs

## Bölüm 16

Opener: © Allan Morgan/Peter Arnold/PhotoLibrary; p. 726: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Şekils 16.1, 16.3: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 734: © Professors P.P. Boffa and S. Correr/Science Picture Library/Photo Researchers; Şekil 16.8: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 744: © CNRI/SPL/Science Source/Photo Researchers; p. 747: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 748 (both): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 750: © Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography; pp. 752, 755: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Şekils 16.10–16.12: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; p. 762 (top left): © Jody Dole/Getty Images; p. 762 (top right): © Scientific American, March 1970, Vol. 222, No. 3, p. 88. Photo by A.R. Terepka; Şekil 16.13: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen Frisch, Photographer; p. 777 (both): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 17

Opener: © Car Culture/Corbis; sayfa 780: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 782: © Matthias K. Gebbert/University of Maryland, Baltimore County/Dept. of Mathematics and Statistics; sayfa 785: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 791: United States Postal Service; sayfa 795: © National Lime Association; sayfa 797: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim ROC17B: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 18

Opener: © Bettmann/Corbis; Resim 18.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 837: © AP/Wide World Photos; Resim 18.12: © NASA; sayfa 839: © Derek Lovely; Resim 18.3a: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Resim 18.3b: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 18.3c: © Donald Dietz/Stock Boston; Resim 18.15: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 18.18: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Stephen

Frisch, Photographer; sayfa 856, 859, 862 (her ikisi de): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 19

Opener: © CERN/Fabienne Marcastel; sayfa 875: © Medi-Mation Ltd./Photo Researchers; Resim 19.5: © Lawrence Berkeley National Laboratory; Resim 19.11: © Toby Talbot/AP Images; Resim 19.12: © Marvin Lazarus/Photo Researchers; Resim 19.13: © Los Alamos National Laboratories; sayfa 884: From Meshik, A.P., et. al. The Workings of an Ancient Nuclear Reactor. Scientific American. November 2005: 293(5). Sayfa 82-83'de görülen fotoğraf. Photo by François Gauthier-Lafaye; sayfa 885 (üstteki): © U.S. Department of Energy/Photo Researchers; sayfa 885 (alttaki): © NASA; Resim 19.15: © Lawrence Livermore National Labs; Resim 19.16: © U.S. Navy Photo/Department of Defense; Resim 19.17 (her ikisi de): © SIU/Visuals Unlimited; sayfa 889: © Alexander Tsiras/Photo Researchers; sayfa 892: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 893: Courtesy Prof. Otto K. Harling, Dr. Peter J. Binns, Dr. Kent J. Riley, MIT/Harvard BNCT Group; sayfa 901: Christ and His Disciples at Emmaus by Han van Meegeren/Museum Boijmans Van Beuningen, Rotterdam

## Bölüm 20

Opener: © Corbis/Vol. 188; Resim 20.4: © E.R. Degginger/Degginger Photography; Resim 20.5: © NASA; Resim 20.8: NOAA; Resim 20.9: © NASA; Resim 20.10: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 913: © Roger Ressmeyer/Corbis Images; Resim 20.20 (soldaki): © NYC Parks Photo Archive/Fundamental Photographs; Resim 20.20 (sağdaki): © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs; Resim 20.21: © National Atmospheric Deposition Program; Resim 20.23: © Owen Franken; sayfa 921: © James A. Sugar/Corbis Images; sayfa 923: © Barth Falkenberg/Stock Boston; Resim 20.25: © Stan Ries/PhotoLibrary; Resim 20.26: Map produced by Lawrence Berkeley National Laboratory; Resim 20.28: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 21

Opener: © James L. Dye; Resim 21.2: © Lamont-Doherty/Dr. Bruce Heezen; Resim 21.5: © Jeff Smith; Resim 21.7: Courtesy, Copper Development Association; Resim 21.13: © Wards Natural Science; Resim 21.14: © Aronson Photo/Stock Boston; Resim 21.15: © Wards Natural Science; Resim 21.16: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 21.17: © Wards Natural Science; Resim 21.19: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 952 (her ikisi de): © Courtesy of Aluminum Company of America

## Bölüm 22

Opener: © NASA; sayfa 963: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.5: © Courtesy General Electric Research and Development Center; Resim 22.6: © David Tejada/Tejada Photography, Inc.; sayfa 968: © Jeff Smith; Resim 22.7: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.8: © O'Keefe/PhotoLink/Photodisc/Getty Images; sayfa 976 (soldaki): © Bob Daemmerich/Daemmerich Photography; sayfa 976 (sağdaki): © Jeff Roberson; sayfa 979: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.14: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; sayfa 983: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 22.18: © Charles Beck/Vulcan Materials Company; Resim 22.20: © Jim Brandenburg

## Bölüm 23

Opener: © J.D. Barrie and C. H. Barrie, Jr.; Resim 23.4: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 23.4(Cu): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; Resim 23.5-23.6: © Wards Natural Science; sayfa 1008: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 23.15: © Joel Gordon 1979; Resim 23.20: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 1020 (üstteki): Courtesy of the author; sayfa 1020 (alttaki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer

## Bölüm 24

Opener: © Jean Miele/Corbis; sayfa 1029: © J. H. Robinson/Photo Researchers; sayfa 1038: © Steve Gschmeissner/SPL/Photo Researchers; sayfa 1039: © E.R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 1040: © Laura Stern & John Pinston, Courtesy of Laura Stern/U.S. Geological Survey; sayfa 1041: © IBM Corporation-Almaden Research Center; sayfa 1045, 1047: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; sayfa 1049: © Biophoto/Photo Researchers; sayfa 1050: © Courtesy of American Petroleum Institute; sayfa 1058: © AP/Wide World Photos; sayfa 1059: © Ed Bock/Corbis Images

## Bölüm 25

Opener: Image courtesy of the Michigan Nonotechnology Institute for Medicine and Biological Sciences; sayfa 1062 (üstteki): © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 25.2: © McGraw-Hill Higher Education Inc./Ken Karp, Photographer; Resim 25.4: © Charles Weckler/Image Bank/Getty Images; Resim 25.7: E. R. Degginger/Degginger Photography; sayfa 1066: © Richard Hutchings/Photo Researchers; sayfa 1076: © Lawrence Berkeley Laboratory

## A

Açık sistem, 232  
Açısal momentum kuantum sayısı ( $l$ ), 298  
Adenin, 804, 1075  
Adenozin difosfat (ADP), 804  
Adenozin trifosfat (ATP), 804  
Adezyon, 475  
Adipik asit, 1065  
Adyabatik süreç, 240  
Adlandırma  
  alkanların, 66, 1036  
  alkenlerin, 1036  
  alkinlerin, 1039  
  anorganik bileşiklerin, 56, 61  
  anyonların, 57 (çizelge), 1006 (çizelge)  
  aromatik bileşiklerin, 1041  
  asitlerin, 56  
  asitlerin ve eşlenik bazlarının, 677 (çizelge)  
  basit asitlerin, 62 (çizelge)  
  bazların, 64  
  hidratların, 64  
  katyonların, 58 (çizelge)  
  koordinasyon bileşiklerinin, 1005  
  molekül bileşiklerinin, 59, 61  
  oksianyonların, 63 (çizelge)  
  oksisitlerin, 63 (çizelge)  
  yaygın bileşiklerin, 65 (çizelge)  
Aerosoller, 549, 912, 923  
Ağır su. Bak. Döteryum oksit  
Ağır su reaktörü, 882  
Ağırlık, 13  
  atom. Bak. Atom kütlesi  
  molekül. Bak. Molekül kütlesi  
  yüzde, bileşim. Bak. Kütleye yüzde bileşim  
AIDS, 457  
Akış, 936  
Akiral moleküller, 1009  
Akseptör (alıcı) safsızlık, 943  
Aktif bölge, 607  
Aktifleşme enerjisi ( $E_a$ ), 591, 1017  
Aktifleşmiş kompleks, 591  
Aktiflik, 629, 673  
Aktinit serileri, 313  
Alaşımalar, 934  
Alçıtaşı ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 949, 980  
Aldehitler, 1046  
Alev testi, 764  
Alfa ( $\alpha$ ) ışınları. Bak. Alfa parçacıkları  
Alfa ( $\alpha$ ) parçacıkları, 43  
Alfa sarmal, 1071  
Alifatik alkoller, 1044  
Alifatik hidrokarbonlar, Bak.

Alkanlar  
Alkali metal hidroksitleri, 676, 947  
Alkali metal(ler), 50, 351, 944  
  elektronegatifliği, 944  
  grup eğilimleri, 351  
  iyonlaşma enerjisi, 944  
  madeni para metalleriyle karşılaştırma, 358  
  oksijen ile tepkimeleri, 351, 945  
  özellikleri, 351, 944  
Alkanlar (alifatik hidrokarbonlar), 65, 1029  
  adlandırılması, 1030  
  süstitüe alkanların optikçe izomerliği, 1034  
  tepkimleri, 1033  
Alkanların halojenlenmesi, 1033  
Alkenler (olefinler), 1035  
  adlandırılması, 1036  
  geometrik izomerliği, 1037  
  özellikleri ve tepkimeleri, 1036  
Alkil grubu, 1031  
Alkil halojenürler, 1034  
Alkinler, 1039  
Alkol dehidrogenaz, 608, 1044  
Alkol(ler), 1044  
  bozunması, 1045  
  kondenzasyon tepkimeleri, 1045  
  yükseltgenmesi, 1044  
Alkolmetre, 144  
Allotroplar, 52, 254  
  fosfor, 972  
  kalay, 494  
  karbon, 52, 254, 456, 965  
  kükürt, 981  
  oksijen, 52, 977  
Alt birimler, 1018, 1071  
Altın  
  ekstraksiyonu, 967  
  iyonlaşma enerjisi, 358  
  yükseltgenmesi, 972  
Altıkabuk, 298  
Altıkritik kütle, 880  
Aluminyum, 353, 950  
  geri kazanımı, 952  
  metalürjisi, 950  
Aluminyum hidroksit [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], 705, 952  
Aluminyum hidrür ( $\text{AlH}_3$ ), 952, 961  
Aluminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ), 701, 951  
Aluminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 353, 950  
Aluminyum sülfat [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ], 720  
Amalgamlar, 848, 934  
Ametal, 48, 958  
Ametal elementler, 48, 958  
Ametal oksitler, 358, 977  
Amfoter hidroksit, 705, 763

Amfoter oksitler, 359, 704  
Aminler, 1048  
Amino asitler, 1067, 1068 (çizelge)  
Aminobenzen (anilin), 1048  
Amit grubu, 1070  
Amit iyonu, 677, 970  
Amonyak ( $\text{NH}_3$ ), 970  
  baz olarak, 129  
  çözücü olarak, 946  
  çözünürlüğü, 532  
  gübrelerde, 105  
  hazırlanması, 603, 654  
  iyon çarpımı, 970  
  iyonlaşma sabiti, 687  
  Lewis bazı olarak, 706  
  molekül şekli, 420, 435  
Amonyum iyonu, 56, 129  
Amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 700  
Amonyum nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 105, 976  
Amorf katılar, 494  
Amper (A), 847  
Anaerobik organizma, 1029  
Anahtar kilit kuramı, 607  
Analitik kimya. Bak. Kimyasal analizler  
Angstrom ( $\text{\AA}$ ), 44  
Anilin (aminobenzen), 1048  
Anlamlı sayılar, 19, 674, E-13  
Anlık hız, 567  
Anot, 41, 818  
  kurban, 843  
Antasitler, 708  
Antifriz, 540  
Antitümör ajanlar, 1020  
Anyonlar, 51  
  adlandırılması, 58, 1006  
  elektron dağılımı, 335  
  hidrolizi, 699  
  metal iyonu içeren, 1006  
  yarıçapı, 339  
Apolar molekül, 426  
Araürünler, 596  
Argon, 357, 360  
Aristotle, 39  
Aromatik hidrokarbonlar, 1041  
  adlandırılması, 1041  
  özellikleri ve tepkimeleri, 1042  
Arrhenius asit-baz kuramı, 127  
Arrhenius eşitliği, 591  
Arrhenius, Svante, 127  
Arsenik, 170, 1085  
Asetaldehit ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), 1046  
Asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 121, 669, 736, 1045  
  iyonlaşma sabiti, 680  
  titrasyonu, 736  
Asetik asit -sodyum asetat sistemi, 723, 727

Asetil klorür ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ), 1047  
Asetil salisilik asit (aspirin), 680, 709  
Asetilen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 1039  
  bağlanma, 381, 443  
  özellikleri ve tepkimeleri, 1039  
Aseton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), 1046  
Asidik oksitler, 359, 704  
Asit iyonlaşma sabitleri ( $K_a$ ), 680  
  baz iyonlaşma sabitleri ile arasındaki ilişki, 689  
  iki protonlu ve çok protonlu asitler, 692  
  tek protonlu asitler, 680  
Asit kağıdı (Turnusol), 720  
Asit kuvveti, 675, 694  
Asit yağmuru, 704, 918  
Asit-baz indikatörleri, 152, 741, 743 (çizelge)  
Asit-baz kuramı  
  Arrhenius, 127  
  Brønsted, 127  
  Lewis, 706  
Asit-baz özellikleri, 127  
  hidroksitlerin, 705  
  oksitlerin, 704  
  suyun, 670  
  tuz çözeltilerinin, 698  
Asit-baz tepkimeleri, 130, 151, 732  
Asit-baz titrasyonları, 151, 732  
Asit(ler), 62, 126, 669  
  Arrhenius, 127  
  Brønsted, 127, 669  
  çok protonlu, 128, 690  
  genel özellikleri, 127  
  iki protonlu, 128, 690  
  iyonlaşma sabitleri. Bak. İyonlaşma sabitleri.  
  kuvveti, 675, 694  
  kuvvetli ve zayıf, tanımı, 675  
  Lewis, 706  
  tek protonlu, 128, 679  
  üç protonlu, 128, 694  
Askorbik asit. Bak. C vitamini  
Aspirin (Asetil salisilik asit), 680, 709  
Astatin, 356  
Aston, Francis, 84  
Aşı kristali, 521  
Aşırı doymuş çözelti, 521  
Aşırı potansiyel, 845  
Aşırı soğuma, 503  
Aşırı tepken, 99  
Ataktik polimerler, 1062  
Atık yok etme, radyoaktif atık, 885  
Atmosfer basıncı, 175  
  donma noktası, 506  
  kaynama noktası, 506  
  standart, 176  
Atmosfer bileşimi, 903



Atmosfer kirliliği. Bak. hava kirliliği  
 Atom, 40  
   Dalton kuramı, 39  
   Rutherford modeli, 44  
   Thomson modeli, 43  
   yapısı, 45  
   yayılma spektrumu, 284  
   Yunan kuramı, 39  
 Atom bombası, 47, 881  
 Atom ağırlığı. Bak. Atom kütlesi  
 Atom altı parçacıklar, 46, 865  
 Atom çekirdeği, 44  
 Atom kuramı. Bak. Atom  
 Atom kütlesi, 76  
 Atom numarası (*Z*), 46, 330  
 Atom orbitalleri, 297, 299  
   elektron dağılımı, 308  
   enerjisi, 302  
   kuantum sayıları arasındaki  
   bağıntılar, 297  
 melez. Bak. Melez orbitaller  
 Atom yarıçapları, 337  
 Atomik kütle birimi (akb), 76  
 Aufbau ilkesi, 310  
 Avogadro, Amedeo, 78, 183  
 Avogadro sayısı, 78  
 Avogadro yasası, 183  
 Ayırma kolonu, 537, 1050  
 Aynı çekirdekli iki atomlu  
 moleküller, 450, 916  
 Ayrımsal çöktürme, 751  
 Ayrımsal damıtma, 537, 1050  
 Ayrımsal kristallendirme, 529  
 Azot, 355, 969  
   bağlanma, 381, 453  
   genel bileşikleri, 969 (çizelge)  
   hazırlanması, 969  
 Azot bağlanması, 903  
 Azot dioksit (NO<sub>2</sub>), 625, 651, 971  
   duman oluşumunda, 922  
 Azot döngüsü, 904  
 Azot narkozu, 201  
 Azot pentoksit (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 579

## B

Bağ(lar)  
   dativ, 395  
   elektronegatiflik, 382  
   entalpi, 400  
   hidrojen. Bak. Hidrojen bağı  
   ikili. Bak. İkili bağlar  
   iyonik, 372, 374  
   katılarda, 488  
   çoklu, 380  
   koordinasyon bileşiklerinin,  
 1011  
   koordine kovalent, 395  
   kovalent. Bak. Kovalent bağ  
   metallerde, 493, 941  
   pi, 442  
   polar kovalent, 382  
   sigma, 442  
   tekli. Bak. Tekli bağlar  
   uzunluk, 381  
   üçlü. Bak. Üçlü bağlar  
 Bağ açıları, 416, 420  
 Bağ derecesi, 449  
 Bağ entalpisi, 400, 401 (çizelge)

Bağ kuvveti, asit kuvveti, 695  
 Bağ momentleri, dipol, 425  
 Bağ polarlığı, 382  
 Bağ uzunluğu, 381  
 Bağlanma enerjisi. Bak. Çekirdek  
 bağlanma enerjisi  
 Bağlayıcı çiftler, 415, 419  
 Bağlayıcı molekül orbitali, 446  
 Bağlayıcı olmayan elektronlar, 380  
 Bakır, 1001  
   elektron dağılımı, 312  
   korozyonu, 842  
   iyonlaşma enerjisi, 358  
   metalurjisi, 1001  
   sallaştırılması, 939  
 Bakır karbonat (CuCO<sub>3</sub>;patina), 842  
 Bakır sülfat (CuSO<sub>4</sub>), 64  
 Bakteri yakıt hücresi, 839  
 Balmer serileri, 287  
 Bant kuramı, 941  
 Barometre, 176  
 Bartlett, Neil, 357  
 Barut, 948  
 Baryum, 352, 949  
 Baryum hidroksit [Ba(OH)<sub>2</sub>], 129,  
 676  
 Baryum sülfat (BaSO<sub>4</sub>), 744  
 Basınç, 175  
   atmosferik. Bak. Atmosfer  
 basıncı  
   buhar. Bak. Buhar basıncı  
   gaz, 174  
   faz dönüşümü, 506  
   kısmi, 195  
   kimyasal denge ve  
   değişimlerde, 648  
   kritik, 501  
   ozmotik, 541  
   SI birimi, 175  
 Basit formül, 53, 88  
 Basit kübik hücre (sc), 481  
 Baş grup elementleri, 332  
 Baş kuantum sayısı (*n*), 286, 297  
 Başlangıç hızı, 573  
 Baz(lar), 64, 127, 669  
   Arrhenius, 127  
   Bronsted, 127, 669  
   genel özellikleri, 127  
   iyonlaşma sabitleri, 687  
   kuvveti, 676  
   Lewis, 706  
 Baz çiftleri, 1076  
 Baz iyonlaşma sabitleri (K<sub>b</sub>), 687  
   asit iyonlaşma sabitleri  
   arasındaki ilişki, 689  
 Baz kuvveti, 676  
 Bazik oksitler, 359, 704  
 Bazik oksijen süreci, 937  
 Becquerel, Antoine, 43  
 Belirsizlik ilkesi, 295  
 Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 1041  
   bağlanma, 392, 454  
   elektron mikroskopu, 1041  
   yapısı, 392, 454, 1041  
 Benzoik asit, 698, 1047  
 Beril, 933  
 Berilyum, 352, 948  
 Berilyum hidrür (BeH<sub>2</sub>), 394, 961  
 Berilyum klorür (BeCl<sub>2</sub>), 417, 435

Beta (β) ışınları. Bak. Beta  
 parçacıkları  
 Beta (β) parçacıkları, 43  
 Beta katlı tabaka, 1071  
 Beyaz fosfor, 973  
 Beyaz kurşun [Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  
 900  
 Bileşikler, 8  
   aromatik. Bak. Aromatik  
   hidrokarbonlar  
   Dalton kuramında, 39  
   koordinasyon. Bak.  
   Koordinasyon bileşikleri  
   inorganik, 56  
   iyonik, 51, 54, 374  
   moleküler, 59  
   organik, 56, 65, 1028  
   stokiyometrik olmayan, 962  
   susuz, 64  
 Bileşikleri adlandırma. Bak.  
 Adlandırma  
 Bilimsel gösterim, 18  
 Bilimsel yöntem, 4, 6  
 Birim, SI, 12  
 Birim hücre, 479  
 Birinci dereceden tepkimeler, 577  
 Birincil değerlik, 1002  
 Birincil kiletici madde, 921  
 Birincil yapı, 1071  
 Birleşme tepkimeleri, 137  
 Bitki  
   karbon çevriminde, 914  
   ozmotik basınç, 543  
 Biyolojik azot bağlanması, 903  
 Biyosfer II, 228  
 Bohr, Niels, 284  
 Bohr modeli, 284  
 Boksit, 950  
 Boltzmann eşitliği, 782  
 Boltzmann, Ludwig, 202  
 Boltzman sabiti, 782  
 Bombardıman böceği, 257  
 Bor, 353  
 Bor nötron yakalama tedavisi, 893  
 Bor triflorür (BF<sub>3</sub>), 394, 436, 706  
 Borik (ortoborik) asit, 707  
 Born-Haber çevrimi, 374  
 Born, Max, 375  
 Bose-Einstein yoğunlaşması, 208  
 Bose, Satyendra, 208  
 Boyle, Robert, 178  
 Boyle yasası, 178  
 Boyut analizi, 23  
 Bozunma serileri. Bak. Radyoaktif  
 bozunma serileri  
 Bozunma tepkimesi, 139  
 Bölgesel artma, 940  
 Bragg eşitliği, 486  
 Bragg, Sir William L., 487  
 Bragg, William H., 487  
 Brom, 142, 356, 984, 990  
 Brom-formik asit tepkimesi, 566  
 Brønsted asit-baz kuramı, 127, 669  
 Brønsted asiti, 127, 669  
 Brønsted bazı, 127, 669  
 Brønsted, Johannes N., 127  
 Buckminster fulleren. Bak. Fulleren  
 Buhar, 174  
 Buhar basıncı, 199, 496

Buhar basıncı alçılması, 534  
 Buharlaşma, 496  
   entropi, 783  
   molar ısısı, 497, 498 (çizelge)  
 Bulut tohumlama, 990  
 Buz, 477  
 Buz-su dengesi, 502  
 Buz pateni, 507  
 Büret, 12, 152  
 Bütadien, 1065  
 Büyük patlama kuramı, 6

## C

C vitamini, 680  
 Cam, 494, 495 (çizelge)  
 Cam elektrot, 832  
 Carothers, Wallace, 1065  
 Celsius sıcaklık eşiği, 15  
 Cevher, 933  
   hazırlanması, 934  
   kavrulması, 919, 935  
 Cevherlerin eritilmesi, 919, 935  
 Cevherlerin kavrulması, 919, 935  
 Chadwick, James, 45  
 Chargaft, E., 1075  
 Chargaft kuralı, 1075  
 Charles, Jacques, 181  
 Charles yasası (Charles-Gay Lussac  
 yasası), 182  
 Cis trans izomerler  
   alkenlerin, 1036  
   koordinasyon bileşiklerinin,  
 1008  
 Cisim, 7  
 Cisplatin, 1020  
 Civa  
   amalgamda, 848, 934  
   barometrelerde, 176  
   mineral çekme, 934  
 Civa oksit (HgO), 139, 233, 780  
 Civa pilleri, 834  
 Clapeyron, Benoit, 498  
 Clausius, Rudolf, 498  
 Claussius-Clapeyron eşitliği, 498  
 Coulomb (C), 826, 847  
 Coulomb, Charles, 374  
 Coulomb yasası, 374, 867  
 Crick, Francis, 1076  
 Curie (Ci), 890  
 Curie, Marie, 43  
 Curie, Pierre, 43  
 Cüruf, 937

## Ç

Çapraz ilişki, 350, 706, 961  
 Çapraz kuralı, 824  
 Çarpışma kuramı, 590  
 Çekirdek  
   Atom. Bak. Çekirdek  
   nükleer reaktör, 882  
   soy gaz, 310  
 Çekirdek, 44  
   yarıçapı, 867  
   yoğunluğu, 867  
 Çekirdek bağlama enerjisi, 869

çekirdek başına, 871  
çekirdek kararlılığı, 869  
uranyumun, 880  
Çekirdek bozunma serileri, 872  
Çekirdek enerjisi  
filyon reaktörü, 881  
filyon reaktörü, 885  
zararları, 883  
Çekirdek elektronları, 332  
Çekirdek eşitliği, 865  
Çekirdek filyonu, 879  
reaktörleri, 881  
tepkimleri, 879  
Çekirdek filyonu, 885  
Çekirdek kimyası, 864  
Çekirdek reaktörleri, 881, 886  
ağır su, 882  
besleyici, 883  
doğal, 884  
filyon, 881  
filyon, 886  
hafif su, 881  
ısı kirliliği, 882  
Çekirdek tepkimeleri, 865  
bozunma serileri, 872  
denge, 865  
doğası, 865  
filyon, 879  
filyon, 885  
transmutasyon ile, 876, 878  
yavaşlatıcı, 88  
Çekirdek zincir tepkimeleri, 880  
Çelik, 937  
Çernobil, 885  
Çevre, 232, 788  
Çevre kirliliği  
asit yağmuru, 704, 918  
Freon, 909  
kükürt dioksit, 919  
nükleer atık, 885  
ısı, 530, 882  
Çinko  
katodik koruma, 842  
pillerde, 834  
Çinko blend, 488  
Çinko sülfür (ZnS), 42  
Çizgi spektrumu, 284  
Çok atomlu iyonlar, 51  
Çok atomlu molekül, 50  
Çok dişli ligantlar, 1004  
Çok elektronlu atomlar, 297  
Çoklu bağlar, 380, 442  
Çoklu denge, 635  
Çökelek, 121  
Çökelme tepkimeleri, 121, 750  
fraksiyonlu iyon ayrımı, 751  
Çözelti(ler), 119  
aşırı doymuş, 521  
derişim birimleri, 145, 524  
doymamış, 521  
doymuş, 521  
elektrolit, tanecik özellikleri, 546  
elektrolit olmayan, tanecik özellikleri, 534  
ısı, 260  
ideal, 536  
izotonik, hipertonic ve hipotonik, 542

seyreltilmesi, 147  
standart, 151  
stok, 147  
türleri, 521  
Çözelti entalpisi, 260  
Çözelti işlemleri, 522  
Çözeltinin derişimi, 145, 524  
Çözelti stokiyometrisi, 149, 151, 155, 732  
Çözümlerin seyreltilmesi, 147  
Çözücü, 119  
Çözünen, 119  
uçucu, 535  
uçucu olmayan, 535  
Çözünme, 523  
Çözünürlük, 122, 747  
gaz, 530, 531, 533  
kuralları, 122  
molar, 747  
ortak iyon etkisi, 753  
sıcaklık, 529  
Çözünürlük çarpımı, 744, 745  
(çizelge)  
molar çözünürlük, 749 (çizelge)  
nitel analiz, 763  
Çözünürlük dengesi, 744  
ayrimsal çöktürmede, 752  
kompleks iyon, 758  
ortak iyon etkisi, 753  
pH, 755  
Çözünürlük kuralları, 122  
**D**  
**d** Orbitalleri, 301, 1011  
kristal-alan kuramı, 1011  
melezleşmesi, 441  
Dağılım, 781  
Dağılma kuvvetleri, 471  
Dakron, 1065  
Dalga fonksiyonu, 296  
Dalga genliği, 277  
Dalga mekaniği, 296  
Dalga-parçacık ikiliği, 281, 289  
Dalgaboyu, 277  
ışma, 279  
renk, 280, 1013  
Dalgalar, 277  
durgun, 290  
elektromanyetik, 279  
frekans, 277  
genlik, 277  
girişim, 446  
özellikleri, 277  
uzunluk, 277  
Dalgaların girişimi, 446, 487  
Dalton (atomik kütle birimi), 76  
Dalton atom kuramı, 39  
Dalton, John, 39  
Dalton kısmi basınçlar yasası, 196  
Damıtma  
ayrimsal, 537, 1050  
metal saflaştırma, 939  
Daniell hücresi, 818  
Dativ bağlar, 395  
Davisson, Clinton, 293  
de Broglie, Louis, 289  
de Broglie hipotezi, 289  
Debye (D), 426

Debye, Peter J., 426  
Değerlik, 1002  
Değerlik bandı, 941  
Değerlik bağ kuramı, 431  
Değerlik elektronları, 332  
Değerlik kabuğu, 415  
Değerlik kabuğu elektron çiftleri  
itmesi (VSEPR) modeli, 415  
merkez atomunda bir  
veya birden fazla elektron çifti  
bulunduran moleküller, 419  
merkez atomunda elektron çifti  
bulundurmayan moleküller, 415  
Değerlik kabuğu genişlemesi, 441  
Değme yöntemi, 983  
Dekstrorotatori izomerler, 1009  
Delokalize molekül orbitali, 454  
benzen, 454  
karbonat iyonu, 455  
metaller, 493, 941  
Demir, 1000  
ferromanyetik özellikler, 934  
galvanize, 842  
korozyonu, 841  
metallurjisi, 936  
Demir (II) sülfür (FeS), 777  
Democritus, 39  
Denatüre alkol, 1045  
Denatüre edici, 1075  
Denatüre protein, 776, 1075  
Denge, 121, 624  
çoklu, 635  
derişim değişimleri, 647  
dinamik, 497  
hacim ve basınç değişimleri, 648  
heterojen, 632  
homojen, 627  
katalizör etkisi, 652  
katı-buhar, 504  
kimyasal kinetik, 639  
serbest enerji, 798  
sıcaklık değişimleri, 650  
sıvı-buhar, 496  
sıvı-katı, 501  
Denge buhar basıncı, 497  
Denge eşitlikleri, 92, 815  
çekirdek tepkimeleri, 865  
denge sabiti, 637  
yükseltgenme indirgenme  
tepkimleri, 815  
Denge sabiti (K), 626, 799  
birimler, 629  
çoklu dengelerde, 635  
denge derişim hesaplamaları, 643  
denkleştirilmiş eşitlik, 637  
heterojen dengede, 633  
homojen dengede, 627  
kütle etkisi yasası, 626  
Deoksihemoglobin, 1019, 1072  
Deoksiribonükleik asit, (DNA)  
Bak DNA  
Derişim, 145, 524  
emk üzerine etkisi, 829  
kimyasal denge ve değişimler, 647  
Derişim birimleri, 145, 524  
karşılaştırması, 526

kütlece yüzde, 524  
mol kesri, 197, 525  
molalite, 525  
molarite, 145, 525  
Derişim pili, 833  
Deterjan, 1022  
Diazot pentaoksit (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 579  
Diazot tetraoksit (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 624, 650  
Dietyl eter, 1045  
Difüzyon, gaz, 207  
Dikitler, 722  
Dikloretilen, 427, 1038  
Dikromat iyonu, 155, 815  
Dimetilglioksin, 1020  
Dinamik denge, 497  
Dinazor, 36  
Dipeptit, 1067  
Dipol moment (μ), 425, 427(çizelge)  
Dipol-dipol kuvvetleri, 469  
Dipol-indüklenmiş dipol, 470  
Dipolar iyon, 1067  
Disproporsinasyon tepkimesi, 142  
Diş amalgamı, 848  
Diş çürütüğü, 848  
Diyafraim hücre, 986  
Diyaliz, 548  
Diyamanyetizm, 306  
DNA (deoksiribonükleik asit), 1075  
cisplatine bağlanması, 1020  
elektron mikroskobu, 1076  
parmakizi ile, 1078  
yapısı, 1077  
Doğal gaz, 1029  
Doğal polimer, 1063, 1067  
Doğruluk, 22  
Doğrusal molekül, 417, 435  
Dolomit, 948  
Donma noktası, 501  
Donma noktası alçalması, 539  
Donör (Verici) atom, 1003  
Donör (verici) safsızlık, 942  
Doping, 942  
Down hücresi, 843  
Doymamış çözümler, 521  
Doymamış hidrokarbonlar, 1036  
Doymuş çözelti, 521  
Doymuş hidrokarbonlar, 1029.  
Ayrıca bak. Alkan  
Döküm (pik) demir, 937  
Dönme  
bağ etrafında, 1038  
düzlem polarize ışı, 1009  
moleküller, 784  
Dönme hareketi, 784  
Dönüm noktası, 741  
Dördüncül yapı, 1071  
Dörtüzlü kompleks, 1008  
Döteryum, 46, 962  
Döteryum oksit, (D<sub>2</sub>O; ağır su), 882, 962  
Dötero lityum, 887  
Duman, 921  
Durgun dalga, 289  
Düdüklü tencere, 507  
Düğüm, 289, 446  
Dünya  
bileşimi, 49 (çizelge)  
yaşı, 876



Düşük spin kompleksleri, 1014  
Düz zincirli alkanlar, 66, 1029  
Düzlem polarize ışık, 1009

## E

EDTA (etilendiamintetraaset ile asit), 1003  
  metal zehirlenmesinde, 1004  
Elüzyon, gaz, 209  
Einstein, Albert, 40, 208, 281, 870  
Einstein kütle-enerji eşitliği, 870  
Einstein'ın rölativite kuramı, 870, 877  
Eksensel konum, 418  
Ekvatorial konum, 418  
Egzotermik olaylar, 233  
Elastomerler (sentetik kauçuk), 1064  
Elektrik işi, 826  
Elektrokataliz, 838  
Elektrokimya, 815  
Elektrokimyasal seriler, 140  
Elektrolit(ler), 119  
  kuvvetli, 120  
  zayıf, 120  
Elektrolit çözelti, tanecik özellikleri, 546  
Elektrolit olmayan, 119  
Elektrolit olmayan çözeltiler, tanecik özellikleri, 534  
Elektrolitik hücre, 843  
Elektromanyetik dalga, 278  
Elektromanyetik ışıma, 279  
Elektromotor kuvvet (emk), 819  
  derişimin etkisi, 829  
  standart, 821  
Elektron(lar), 41  
  bağ yapmayan. Bak. yalın çift dağılım olasılığı, 300  
  değerlik, 332  
  yük-kütle oranı, 41  
Elektron altkabukları, 298  
Elektron bulunma olasılığı, 296, 300  
Elektron dağılımı, 304  
  anyonlar, 335  
  Aufbau kuralı, 310  
  diyamanyetizma ve paramanyetizma, 305  
  Hund kuralı, 307  
  kasyonlar, 334  
  molekül orbital, 448  
  orbitallere elektron yerleşimi, 304  
  Pauli dışlama ilkesi, 305  
  perdeleme etkisi, 306  
  temel hal, 304, 311  
Elektron ilgisi (Eİ), 347, 348 (*çizelge*)  
Elektron mikroskobu, 294  
Elektron nokta simgeleri, 371  
Elektron spin kuantum sayısı (*ms*), 298  
Elektron spini, 298, 304  
  Hund kuralı, 307  
  koordinasyon bileşiklerinde, 1014

  Pauli dışlama ilkesi, 305  
Elektron yakalama, 869  
Elektron yoğunluğu, 297  
Elektron yük bulutu, 297  
Elektron yükü, 41  
Elektronegativlik, 382  
Elektrot(lar), 818  
  anot, 818  
  katot, 818  
Elektrot potansiyeli. Bak. Standart indirgenme potansiyeli  
Elektroliz, 843  
  erimiş sodyum klorür, 843  
  metal saflaştırması, 939  
  nicel hesaplamalar, 847  
  sulu sodyum klorür, 845  
  suyun, 844  
Elementler, 7  
  atom yarıçapı, 337  
  bolluk, 49  
  elektron ilgisi, 347  
  elektronegativliği, 382  
  esansiyel, 49  
  isim ve sembolleri türetme, E-1  
  iyonlaşma enerjileri, 344 (*çizelge*)  
  periyo ve grup özellikleri, 349  
  sınıflandırılmaları, 48, 331  
  simgeleri, 8 (*çizelge*), temel hal elektron dağılımları, 311 (*çizelge*), 331  
  temsili, 332  
  transuranyum. Bak. Transuranyum elementler  
Elementler ailesi, 48  
Elmas  
  entropisi, 784  
  karbonun allotropu olarak, 52, 254, 965  
  yapay, 965  
  yapısı, 492  
Emk. Bak. Elektromotor kuvvet  
Emülsiyon, 549  
En olası hız, 204  
Enantiyomer, 1009  
Endotermik olaylar, 233  
Enerji, 231  
  enerjinin korunumu yasası, 231  
  güneş. Bak. Güneş enerjisi  
  hidrojen atomunun, 286  
  Isısal, Bak. Isı birimi, 202  
  iyonlaşma, 342  
  kimyasal, 231  
  kinetik. Bak. Kinetik enerji  
  kristal alan yarılması, 1012  
  kütle -enerji dönüşümü, 870  
  molekül orbital enerji seviyesi diyagramı, 447  
  nükleer bağlanma. Bak. Çekirdek bağlanma enerjisi  
  örgü, Bak. Örgü enerjisi  
  potansiyel. Bak. Potansiyel enerji  
Enerji değişimleri  
  kimyasal tepkimelerde, 242  
  termodinamiğin birinci kanunu, 234  
Entalpi (H), 241  
  Born-Haber çevrimi, 374

  standart, 254  
Entropi (*S*), 780  
  değişimi, 782  
  faz dönüşümü, 782, 797  
  mikrohal, 781  
  mutlak, 784, 790  
  standart, 784  
Enzim(ler), 606  
  alkol dehidrojenaz, 608, 1044  
  anahtar kilit modeli, 607  
  hekzokinaz, 607  
  HIV-proteaz, 457  
  karbonik anhidraz, 734, 762  
  katalizi, 606  
  sitokrom oksidaz, 966  
Enzim-substrat araürünü (ES), 608  
Erime, entropi, 797  
Erime noktası, 501  
  alkali metal halojenürlerin, 374  
  alkali metallerin, 343  
  basınç, 506  
  elmasın, 492  
  fransiyumun, 343  
  kuartzın, 492  
Eritrositler. Bak. Kırmızı kan hücreleri  
Esansiyel elementler, 49  
Ester, 1047  
Eşdeğerlik noktası  
  asit-baz tepkimelerinde, 152, 732  
  yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde, 155  
Eşik frekanst, 282  
Eşitlik  
  Arrhenius, 591  
  Boltzmann, 782  
  Clausius-Clapeyron, 498  
  Einstein, 870  
  Henderson-Hasselbach, 724  
  ideal gaz, 184  
  iyonik, 124  
  kimyasal, 90  
  molekül, 123  
  Nernst, 830  
  net iyonik, 124  
  nükleer, 865  
  Schrödinger, 296  
  termokimyasal, 243  
  van der Waals, 212  
  yükseltgenme indirgenme, 815

Eşlenik asit, 669  
Eşlenik asit baz çiftleri, 669, 689  
Eşlenik baz, 669  
Etan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 1029  
Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 88, 1044  
Eter, 1045  
Etil asetat (CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 605, 1048  
Etil grubu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1031  
Etilen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1035  
  bağlanma, 381, 442  
  polimerleşme, 1062  
Etilen dibromür, 990  
Etilen glikol [CH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>(OH)], 540, 1045  
Etilendiamin, 1003  
Etilendiamintetraasetat. Bak. EDTA

Etkin çekirdek yükü, 336  
Etkin taşıma, 708  
Etkinlik, 793  
Etkinlik serisi, 140  
Evaporasyon. Bak. Buharlaşma  
Ezici güç, 306

## F

/ orbitalleri, 301, 312  
Fahrenheit sıcaklık eşeli. Bak. Sıcaklık eşelleri  
Faraday, Michael, 826, 1041  
Faraday sabiti (*F*), 826  
Farklı çekirdekli iki atomlu moleküller, 916  
Farmakokinetik, 608  
Faz, 468  
Faz diyagramları, 505, 506, 965  
Faz dönüşümü, 495  
  basınç etkisi, 506  
  entropi, 797  
  sıvı-buhar, 496  
  katı-buhar, 504  
  sıvı-katı, 501  
Fenil grubu, 1042  
Fenolftalein, 152, 743  
Fermantasyon, 915, 1044  
Ferromanyetik maddeler, 934  
Fischer, Emil, 607  
Fisyon (bölünme) reaktörleri, 881  
Fisyon (bölünme) tepkimeleri, 879  
Fiziksel denge, 624  
Fiziksel özellikler, 10  
Flor, 356, 984  
  florlama, 989  
  hazırlanması, 985  
  kullanımları, 989  
  kütle kusuru, 870  
  yükseltgenme sayısı, 136, 385  
Florapatit, 105  
Florit (CaF<sub>2</sub>), 489, 949  
Florlama, 989  
Flotasyon (yüzdürme) yöntemi, 934  
Formal yük, 389  
Formaldehit (CH<sub>2</sub>O), 444, 926, 1046  
Formik asit (HCOOH), 566, 680, 1047  
Formül kütlesi, 83  
Formüller. Bak. Kimyasal formüller  
Fosfat kayası, 105, 972  
Fosfat tamponu, 731  
Fosfin, 973  
Fosfor, 355, 972  
  allotropları, 973  
  gübrede, 105  
Fosfor triklorür (PCl<sub>3</sub>), 974  
Fosfor (III) oksit (P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), 974  
Fosfor (V) oksit (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), 974  
Fosfor penta klorür (PCl<sub>5</sub>), 974  
Fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 128, 694, 975  
  iyonlaşma sabiti, 694  
Fosforoz asit, (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>), 975  
Fosil yakıtları, 964, 968, 1050  
Fotoayırışma, 908  
Fotoelektrik etki, 281  
Fotokimyasal duman, 921  
Foton, 281

Fotosentez, 601, 903, 915  
 izotop uygulamaları, 601, 915  
 karbondioksit, 601, 915  
 klorofil, 1019  
 oksijen, 601, 903  
 Fransiyum, 343  
 Frasch, Herman, 980  
 Frasch süreci, 980  
 Fraunhofer, Josef, 326  
 Frekans ( $\nu$ ), 277  
 Frekans faktörü ( $A$ ), 592  
 Freonlar, 909, 988  
 Fulleren, 456  
 Füzyon  
 entropi, 797  
 molar ısı, 503 (*çizelge*)  
 nükleer (çekirdek), 885

## G

Galvanik hücreler, 818  
 Galvanize demir, 842  
 Galyum, 329  
 Gama ( $\gamma$ ) ışınları, 43  
 Gamow, George, 6  
 Gang, 934  
 Gay-Lussac, Joseph, 181  
 Gaz(lar), 9, 173  
 Avagadro yasası, 183  
 basıncı, 174  
 Boyle yasası, 178  
 Charles yasası, 182  
 çözünürlüğü, 530, 531, 533  
 Dalton kısmi basınçlar yasası, 196  
 difüzyon. Bak. Difüzyon.  
 efüzyon. Bak. Eluzyon.  
 kimyasal tepkimelerde, 193  
 kinetik molekül kuramı, 202  
 soy. Bak. Soy gazlar  
 tek atomlu, 173  
 yayınma spektrumu, 284  
 yoğunluk, 190  
 Gaz sabiti ( $R$ ), 184  
 birimleri, 185, E-7  
 van der Waals, 212 (*çizelge*)  
 Gazların basınç-hacim ilişkisi, 178  
 Gazolin, 1051  
 vuruntu karşıtı madde, 1051  
 Geçici dipol, 471  
 Geçiş hali, 591  
 Geçiş metal oksitleri, 705  
 Geçiş metalleri, 57, 312, 331, 997  
 elektron dağılımı, 335, 998  
 özellikleri, 998  
 yükseltgenme basamağı, 138, 1000  
 Geiger, Hans, 44  
 Geiger sayıcı, 890  
 Genişlemiş değerlik kabuğu, 395, 441  
 Genişlemiş oktet, 395  
 Geometrik izomer(ler), 1008, 1037  
 Gerçek verim, 103  
 Gerilim, Ayrıca bak. Elektromotor kuvvet, 819.  
 Gerlach, Walther, 299  
 Germer, Lester, 293  
 Gıda ışınlama, 892

Gibbs, Josiah, 791  
 Gibbs serbest enerji. Bak. Serbest enerji  
 Gliserin, 476  
 Glisin, 1068, 1070  
 Glukoz ( $C_6H_{12}O_6$ ), 720, 1042  
 Glutamik asit, 1068, 1074  
 Goodyear, Charles, 1064  
 Göreceli biyolojik etkileşim (RBE), 890  
 Görme, 1038  
 Görünür spektrum, 280, 1013  
 Gösterge basıncı, 274  
 Göz yaşartıcı, 922  
 Gözlemci iyonlar, 124  
 Grafen, 457  
 Grafit, 52, 254, 492, 965  
 entropi, 784  
 kovalent kristal olarak, 492  
 Graham difüzyon yasası, 209  
 Graham, Thomas, 209  
 Gram (g), 13  
 Gravimetrik analizler, 149  
 Grup (periyodik çizelgede), 48  
 Guanin, 1075  
 Guldberg, Cato, 626  
 Gübre, 105  
 Güherçile ( $KNO_3$ ), 947  
 Güldürücü gaz (nitroz oksit), 65, 971  
 Gümüş  
 ekstraksiyonu, 967  
 iyonlaşma enerjisi, 358  
 korozyonu, 842  
 Gümüş bromür ( $AgBr$ ), 748, 990  
 Gümüş iyodür ( $AgI$ ), 990  
 Gümüş klorür ( $AgCl$ )  
 çözünürlüğü, 744  
 fraksiyonlu çöktürme, 751  
 gravimetrik analizi, 149  
 Güneş. Ayrıca bak. güneş ışıması  
 çekirdek füzyonu, 885  
 yayılma spektrumu, 326, 915  
 Güneş enerjisi, 231  
 Güneş ışıması  
 enerji kaynağı olarak, 231  
 hidrojen hazırlanması, 964  
 oksijen dengesi, 908  
 ozon korunması, 909

## H

$H_2$ . *Ayrıca bak.* Hidrojen; Hidrojen atomu  
 Lewis yapısı, 379  
 molekül orbitalleri, 447  
 potansiyel enerjisi, 431  
 Haber, Fritz, 375, 603  
 Haber işlemi, 603, 654  
 Hacim, 11  
 kimyasal denge ve değişimler, 648  
 sabit, 248  
 SI birimi, 14  
 Hacim merkezli kübik hücre, 481  
 Halif su reaktörü, 881  
 Hal  
 standart, 254, 792  
 temel, 286  
 termodinamik, 234, 792

uyarılmış, 286  
 yükseltgenme. Bak.  
 Yükseltgenme basamakları  
 Hal fonksiyonları, 234  
 Halik asitler, 695, 988  
 Hall, Charles, 950  
 Hall işlemi, 950  
 Halojen(ler), 50, 356, 984  
 elektronegatiflik, 984  
 endüstriyel ve biyolojik rolü, 989  
 hazırlanması, 985  
 iyonlaşma enerjisi, 984  
 oksiasitler, 62, 988  
 özellikleri, 985  
 yerdeğiştirme, 141  
 Halojenürler, 357, 987  
 alkali metal, örgü enerjisi, 377  
 alkil, 1034  
 çözünürlüğü, 122  
 fosfor, 974  
 hidrojen. Bak. Hidrojen  
 halojenürler  
 Ham petrol, 1050  
 Hareketin ikinci kanunu, 4, 17, 175  
 Hava, bileşimi, 903  
 Hava kirliliği  
 duman, 921  
 karbon monoksit, 926  
 kükürt dioksit, 919  
 radon, 923  
 Heisenberg belirsizlik ilkesi, 295  
 Heisenberg, Werner, 295  
 Heksagonal sık istiflenme (hsi) yapısı, 483  
 Hekzametilen diamin, 1065  
 Hekzokinaz, 607  
 Helyum, 357  
 ilk, 6  
 iyonlaşma enerjisi, 344  
 kaçma hızı, 207  
 kaynama noktası, 471  
 keşfi, 326  
 moleküllerarası kuvvetler, 471  
 oluşum, 873  
 Hem grubu, 1018, 1072  
 Hematit, ( $Fe_2O_3$ ), 1000  
 Hemodiyaliz, 548  
 Hemoglobin (Hb)  
 karbon monoksit ilgisi, 926  
 oksijen bağlama, 533, 653, 1018, 1072  
 tampon olarak, 734  
 üretimi, 653  
 yapısı, 1018, 1073  
 Hemoliz, 542  
 Henderson-Hasselbach eşitliği, 724  
 Henry, William, 531  
 Henry yasası, 531, 533  
 Hertz (Hz), 278  
 Hess, Germain H., 256  
 Hess yasası, 256, 262, 376  
 Heterojen denge, 632  
 Heterojen karışım, 7  
 Heterojen kataliz, 603  
 HIV, 457  
 Hız  
 elektromanyetik dalga, 279  
 en muhtemel, 204

hız kareleri ortalaması, 206  
 ışık, 279  
 Maxwell hız dağılımı, 204  
 Hız belirleyici basamak, 597  
 Hız kareleri ortalaması, 206  
 Hız kareleri ortalamasının karekökü, 206  
 Hız sabiti, 569  
 Hız yasası, 573  
 Hidrat, 64, 1040  
 Hidratlaşma, 120, 261  
 ısı, 262  
 iyonlar, 120, 261, 783  
 protonlar, 128, 669  
 Hidrazin ( $N_2H_4$ ), 970  
 Hidrofilik etkileşme, 549  
 Hidroflorik asit (HF)  
 iyonlaşma sabiti, 680  
 zayıf asit olarak, 681  
 Hidrofobik etkileşme, 549, 1074  
 Hidrohalik asitler, 695, 988  
 Hidrojen, 350, 960  
 atom orbitalleri, 299  
 hazırlanması, 960  
 izotopları, 46, 962  
 metalik, 964  
 özellikleri, 350, 960  
 yanması, 11, 232  
 yerdeğiştirme, 139  
 yükseltgenme sayısı, 136  
 Hidrojen atomu  
 Bohr kuramı, 284  
 enerjisi, 286  
 Schrödinger eşitliği, 296  
 yayılma spektrumu, 284  
 Hidrojen bağı, 473, 1071, 1077  
 Hidrojen bombası, 887  
 Hidrojen bromür (HBr), 988  
 Hidrojen ekonomisi, 964  
 Hidrojen florür (HF), 382, 425, 988  
 Hidrojen halojenürler, 987  
 asit kuvveti, 695  
 dipol moment, 427  
 Hidrojen iyodür, 988  
 oluşum kinetiği, 598  
 Hidrojen iyonu  
 hidratlanmış, 128, 669  
 pH ve derişim, 673  
 Hidrojen klorür (HCl), 988  
 Hidrojen molekülü ( $H_2$ )  
 Lewis yapısı, 379  
 molekül orbital, 447  
 yanma, 11, 232  
 Hidrojen oksijen yakıt hücresi, 837, 964  
 Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), 978  
 bozunması, 143, 570, 598  
 çift yerdeğiştirme tepkimeleri, 143  
 indirgen olarak, 978  
 kütlece yüzde bileşimi, 85  
 yükseltgen olarak, 978  
 Hidrojen siyanür (HCN), 174, 966  
 Hidrosiyanik asit (HCN), 680, 966  
 Hidrojen sülfür ( $H_2S$ ), 981  
 hazırlanması, 981  
 iki protonlu asit olarak, 692  
 nitel analiz, 764  
 Hidrojenleme, 963



Hidrokarbonlar, 65, 1028  
 alifatik. Bak. Alkanlar  
 alkinler. Bak. Alkinler  
 aromatik. Bak. Aromatik  
 hidrokarbonlar  
 doymamış, 1035, 1039, 1041  
 doymuş, 1029  
 halkalı alkanlar, 1035  
 Hidroklorik asit (HCl), 128, 695  
 asit-baz titrasyonlarında, 732, 739  
 hazırlanması, 988  
 tek protonlu asit olarak, 128  
 Hidroksiapatit, 744, 950  
 Hidroksil grubu (OH grubu), 1044  
 Hidroksil radikali, 891, 912, 919  
 Hidroksitler  
 alkali metal, 676, 705, 947  
 amfoter, 705  
 toprak alkali metaller, 676, 705  
 Hidroliz  
 alkali (sabunlaşma; bazik  
 hidroliz), 1048  
 anyonların, 699, 736  
 esterlerin, 601, 1048  
 metal iyon, 701  
 tuz, 698  
 Hidrometre, 836  
 Hidronyum iyonu ( $H_3O^+$ ), 128, 669  
 Hidrürler  
 fosfor, 973  
 ikili, 960  
 metalik, 961  
 iyonik, 961  
 kovalent, 961  
*Hindenburg*, 233  
 Hipertonik çözelti, 542  
 Hipokloröz asit, 63, 989  
 Hipotez, 4  
 Hipotonik çözelti, 542  
 Hiroshima, 881  
 Homojen denge, 627  
 Homojen karışım, 7  
 Homojen kataliz, 605  
 Homopolimerler, 1062  
 Hund, Fredrick, 307  
 Hund kuralı, 307, 449, 452, 1014  
 Hücre diyagramı, 819  
 Hücre potansiyeli, 819  
 Hücre voltajı, 819. Ayrıca bak.  
 elektromotor kuvveti

**I**

ICE (Başlangıç, Değişim, Denge)  
 Yöntemi, 643  
 İhlalayıcı, 881  
 Isı, 232, 239  
 buharlaşma, 497  
 çözelti, 260  
 füsyon, 502  
 hidrasyon, 262  
 seyrelme, 262  
 Isı içeriği. Bak. Entalpi  
 Isı kapasitesi ( $C$ ), 247  
 Isı motoru, 792  
 Isıl enerji, 231  
 Isıl hareket, 205  
 Isıl kirlilik, 530, 882  
 Isıl (yavaş) nötron, 879

Isınma eğrisi, 503  
 Işığın parçacık kuramı, 281  
 Işık  
 absorpsiyon ve kristal alan  
 kuramı, 1012  
 düzlem-polarize, 1009  
 elektromagnetik kuram, 278  
 hız, 279  
 parçacık-dalga ikiliği, 281, 289  
 Işıma, 41  
 biyolojik etkisi, 890  
 elektromanyetik, 279  
 güneş. Bak. Güneş ışıması  
 iklim, 915  
 iyonlaşma, 891  
 Işıma dozu, 891  
 Işıma enerjisi, 231  
 Işımanın biyolojik etkileri, 890  
 Işımanın genetik etkileri, 891  
 Işımanın somatik etkileri, 891  
 Işın  
 alfa, 43  
 beta, 43  
 gama, 43  
 IUPAC, 48, 332, 1030

**J**

İç enerji ( $U$ ), 235  
 İdeal çözelti, 536  
 İdeal gaz, 185  
 İdeal gaz çeşitliği, 184  
 İdeal gaz yasasından sapmalar, 210  
 İdeal olmayan gaz davranışları, 210  
 İki atomlu molekül, 50  
 aynı çekirdekli, 450, 916  
 farklı çekirdekli, 916  
 İki dişli ligantlar, 1003  
 İki katına çıkma süresi, 883  
 İki moleküllü tepkimeler, 596  
 İki pozitif yüklü iyon, 340  
 İki protonlu asit, 128, 690  
 iyonlaşma sabiti, 692  
 İkili bağ, 381, 442  
 İkili bileşikler, 56  
 İkili hidrürler, 960  
 İklim  
 karbon dioksit, 914  
 suyun etkileri, 477  
 İkinci dereceden çeşitlik, 682, E-14  
 İkinci dereceden tepkime, 584  
 İkincil değerlik, 1002  
 İkincil kirlenici maddeler, 921  
 İkincil yapı, 1071  
 İletken, 942  
 İletkenlik,  
 metallerin, 493, 941  
 metalik olmayan elementlerin,  
 942  
 İletkenlik bandı, 941  
 İndikatörler. Bak. Asit-baz  
 indikatörleri  
 İndirgen, 134  
 İndirgenme potansiyeli. Bak.  
 Standart indirgenme potansiyeli  
 İndirgenme tepkimesi, 133  
 elektrolit, 935  
 minerallerin, 935  
 İndüklenmiş dipol, 470  
 İnert kompleks, 1017  
 İnorganik bileşikler, 56  
 İnsan Bağışıklık Yetmezlik Virüsü.

Bak. HIV  
 İpek, 1071  
 İridyum, 37  
 İş, 231, 236  
 elektriksel, 826  
 gaz genleşmesi, 237  
 serbest enerji, 826  
 İş fonksiyonu, 282  
 İşlevsel gruplar, 65, 1028, 1049  
 (çizelge)  
 İyon(lar), 50  
 ayırma, ayırmsal çöktürme  
 ile, 751  
 çok atomlu, 51  
 elektron dağılımı, 335  
 geçiş metali, 57, 998, 1013  
 gözlemci, 124  
 hidratlaşmış, 120, 261  
 hidroliz, 698  
 iki pozitif, 340  
 tek atomlu, 51  
 tek pozitif, 340  
 üç pozitif, 340  
 İyon çarpımı sabiti, 671  
 İyon çiftleri, 546  
 İyon-dipol kuvvetleri, 470  
 İyon-elektron yöntemi, 815  
 İyon-indüklenmiş dipol, 470  
 İyon yarıçapı, 339  
 İyonik bağ, 372, 374, 384  
 İyonik bileşikler, 51, 54  
 adlandırma, 56  
 İyonik çeşitlik, 124  
 İyonik hidrürler, 961  
 İyonik katılar (iyonik kristaller),  
 488  
 İyonik kristaller, 488  
 İyonlaşma enerjisi ( $IE$ ), 342, 344  
 (çizelge)  
 İyonlaşma sabitleri  
 bazların, 688  
 ikili ve çok protonlu asitlerin,  
 692  
 tek protonlu asitlerin, 680  
 İyonlaştırıcı ışıma, 891  
 İyonosfer, 906  
 İyot, 356, 984  
 çekirdek kararlılığı, 871  
 hazırlanması, 142, 987  
 kullanımları, 990  
 süblimleşme, 504  
 İyot-131, 889

İzleyiciler, 888  
 İzoelektronik iyonlar, 335  
 İzole sistem, 232  
 İzomer(ler)  
 geometrik, 1008, 1037  
 optik, 1009, 1034  
 polimer, 1062  
 yapısal, 1029  
 İzomerleşme. Bak. İzomer(ler)  
 İzopren, 1063  
 İzopropanol, 1045  
 İzotaktik polimer, 1062  
 İzotonik çözelti, 542  
 İzotop, 46, 888, 962  
 uygulaması, 601, 888, 1017

## J

Jeffreys, Alec, 1078  
 Jeobakteri, 839  
 Joule (J), 202  
 Joule, James Prescott, 202  
 Jüpiter, 207, 964

## K

Kaba formül, 53, 88  
 Kabuk, 298  
 Kaçış hızı, 207  
 Kalay, 354, 494  
 Kalıntı, 1070  
 Kalkopirit ( $CuFeS_2$ ), 1001  
 Kalori, 250  
 Kalorimetre  
 sabit basınç, 251  
 sabit hacim bombası, 248  
 Kalorimetre bombası, 248  
 Kalorimetri, 246  
 Kalsit. Bak. Kalsiyum karbonat  
 Kalsiyum, 352, 949  
 Kalsiyum fosfat, 762, 975  
 Kalsiyum hidroksit [ $Ca(OH)_2$ ;  
 sönmüş kireç], 949  
 Kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ), 762,  
 920, 949  
 ayrışması, 632, 795  
 demir üretimi, 936  
 ile kükürt dioksit  
 uzaklaştırması, 920  
 Kalsiyum karbür ( $CaC_2$ ), 966, 1039  
 Kalsiyum oksit ( $CaO$ ; sönmemiş  
 kireç), 372, 920, 949  
 Kan  
 oksijen, 533, 653, 734  
 pH'ı, 734  
 Kanser, 893, 1020. Bak.  
 Kanserojenlik  
 Kapalı sistem, 232  
 Kapiler etkisi, 475  
 Kar yapımı, 240  
 Kararlı çekirdek, 990  
 Kararlılık  
 çekirdek, 990  
 kuşak, 990  
 Kararlılık kuşağı, 868  
 Kararlılık sabiti. Bak. Oluşum sabiti  
 Karboksihemoglobin, 926  
 Karboksil grubu, 1046  
 Karboksilli asitler, 1046  
 asit kuvveti, 697  
 Karbon, 354, 965  
 allotropları, 52, 254, 456, 965.  
 Bak. Elmas  
 anorganik bileşiklerde, 56  
 atom kütlesi, 76  
 çelik yapımında, 938  
 faz diyagramı, 965  
 Grafit  
 Karbon-12, 76  
 Karbon-14, 588, 875  
 Karbon-14 yağ tayini, 588, 875  
 Karbon dioksit ( $CO_2$ ), 967  
 asit özellikleri, 705  
 bağ momenti, 426  
 çözünürlüğü, 533

- evsel kirleticisi, 926  
 faz diyagramı, 506  
 fotosentez, 601, 915  
 iklim, 914  
 katı (kuru buz), 506  
 oluşum entalpisi, 256  
 toksikliği, 533  
 Karbon disülfür, 983  
 Karbon döngüsü, 914  
 Karbon monoksit, 967  
 evsel kirleticisi, 926  
 hemoglobin ilgisi, 926  
 ile metal saflaştırma, 939  
 oluşum entalpisi, 258  
 taşıt emisyonlarından, 605, 921  
 zehirliliği, 926  
 Karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>), 381, 1034  
 Karbonat iyonu, 388, 392, 455  
 Karbonik anhidraz, 734, 762  
 Karbonik asit (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 636, 690, 707  
 iyonlaşma sabiti, 692  
 oluşumu, 707, 734  
 Karbonil grubu, 1046  
 Karborandum, 966  
 Karbürler, 966, 1039  
 Kare düzlem kompleks, 1008  
 Kameçalar, 1029  
 Karışabilir sıvılar, 523  
 Karışım, 7  
 gaz, kısmi basınçlar yasası, 195  
 heterojen, 7  
 homojen, 7  
 rasemik, 1009  
 Karsenojenlik  
 aminlerin, 1048  
 etilen dibromürün, 990  
 polisiklik aromatik  
 hidrokarbonların, 1043  
 radyasyonun, 891  
 Karşıt bağlayıcı molekül orbitali, 446  
 Katalitik dönüştürücüler, 604  
 Katalitik hız sabiti (K<sub>k</sub>), 602  
 Kataliz, 601  
 enzim, 606  
 hava kirliliğinin azaltılmasında, 604  
 heterojen, 603  
 homojen, 605  
 Katalizör, 601  
 dengeye etkisi, 652  
 enzim olarak, 606  
 heterojen, 603  
 homojen, 605  
 katalitik dönüştürücülerde, 604  
 Natta-Ziegler, 1063  
 Katenasyon, 965, 1028  
 Katı-buhar dengesi, 504  
 Katılar  
 karakteristik özellikleri, 10, 468  
 sıcaklık ve çözünürlükleri, 529  
 sıvılarda çözeltileri, 521  
 ayrıca Bak. Kristal(ler)  
 Katılma tepkimeleri, 606, 1037, 1061  
 Katlı oranlar yasası, 40  
 Katodik koruma, 842  
 Katot, 41, 818  
 Katot ışıını tüpü, 41  
 Katot ışınları, 41  
 Katyonlar, 51  
 adlandırılması, 58  
 elektron dağılımları, 334  
 hidrolizleri, 700  
 iyon yarıçapı, 339  
 tanımlanması, 763  
 Kauçuk (poli-cis-izopren), 1063  
 doğal, 1063  
 sentetik, 1064  
 termodinamik, 803  
 vulkanizasyon, 1064  
 yapısı, 803, 1064  
 Kaya  
 fosfat, 105, 973  
 yaş tayini, 875  
 Kaynama noktası, 500  
 basınç, 500, 506  
 buhar basıncı, 500  
 moleküllerarası kuvvetler, 500  
 Kaynama noktası yükselmesi, 538  
 Kazan taşı, 126  
 Kekule, August, 392, 1041  
 Kelat oluşturuçular, 1004  
 Kelvin, Lord (William Thomson), 182  
 Kelvin sıcaklık eşeli, 15, 182  
 Kendiliğinden gerçekleşen süreçler, 779, 792  
 Kendiliğinden gerçekleşmeyen tepkimeler, 779  
 Keratin, 1084  
 Kesinlik, 22  
 Ketonlar, 1046  
 Kırmızı fosfor, 973  
 Kırmızı kan hücreleri (eritrosit), 734, 1074  
 Kırmızı lahana, 743  
 Kırmızı lazer, 290  
 Kırmızı ötesi aktif, 916  
 Kısmi basınç, 195  
 Dalton yasası, 196  
 Kilogram (kg), 13  
 Kimya, 2  
 Kimyasal analizler Bak. Nitel analiz; Nicel analiz  
 Koordinasyon bileşikleri, 1020  
 Kimyasal denge, 121, 624  
 Kimyasal enerji, 231  
 Kimyasal eşitlikler, 90  
 denkleştirilmiş. Bak. Denge eşitlikleri  
 serbest elementler, 334  
 yorumu, 91  
 Kimyasal formüller, 52  
 kaba, 53, 88  
 molekül, 52  
 yapısal, 53  
 Kimyasal kinetik, 565  
 Kimyasal özellikler, 11  
 Kimyasal tepkimeler, 90  
 alkanların, 1033  
 alkenlerin, 1036  
 alkinlerin, 1039  
 aromatik bileşiklerin, 1042  
 asit-baz, 130, 151, 732  
 birinci dereceden, 577  
 birleşme, 137  
 bozunma, 139  
 çekirdek tepkimeleri ile karşılaştırılması, 865  
 çift yer değiştirme tepkimeleri, 142  
 çökme, 121, 750  
 Dalton tanımı, 39  
 gazlar, 193  
 hızı. Bak. Tepkime hızı  
 iki moleküllü, 596  
 ikinci dereceden, 584  
 katılma, 606, 1037, 1061  
 kendiliğinden, 779, 785, 791  
 koordinasyon bileşiklerinin, 1017  
 kondenzasyon 1045, 1065, 1067  
 metatez, 121  
 nütüleşme, 130, 151, 732  
 sıfıncı dereceden, 587, 609  
 sübstütüsyon, 1042  
 tek moleküllü, 596  
 termit, 951  
 üç moleküllü, 596  
 yanma, 139  
 yarı, 133  
 yarı hücre, 818  
 yerdeğiştirme, 139  
 yükseltgenme-indirgenme. Bak. Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri  
 Kinetik. Bak. Kimyasal kinetik  
 Kinetik enerji, 202, 231  
 Kinetik izotop etkisi, 963  
 Kinetik molekül kuramı  
 gazların, 202  
 sıvı ve katılarda, 468  
 Kiral molekül, 1009, 1034  
 Kireç, 795, 921  
 Kireç taşı. Bak. Kalsiyum karbonat  
 Kireçleme, 921  
 Kirlilik. Bak. Çevre kirliliği  
 Klor, 356, 984  
 hazırlanması, 986  
 kullanımları, 989  
 Klor alkali süreci, 986  
 Klor monoksit (ClO), 909  
 Klorofil, 1019  
 Kloroflorohidrokarbonlar (CFC'ler), 909  
 Kloroform, (CHCl<sub>3</sub>), 1034  
 Kloröz asit (HClO<sub>2</sub>), 63, 989  
 Kohezyon, 475  
 Kok, 936  
 Kolesterol, 1049  
 Kolloidler, 548  
 Kompleks iyon(lar), 758, 1002  
 Ayrıca bak. Koordinasyon bileşikleri  
 çözünürlük dengesi, 758  
 manyetik özellikler, 1014  
 Kompleks iyon oluşumu, 758  
 Kondenzasyon tepkimeleri, 1045, 1065, 1067  
 Kontrol çubukları, 882  
 Kooperatif bağlanma, 1072  
 Koordinasyon bileşikleri, 1002  
 adlandırma, 1005  
 bağlanma, 1011  
 manyetik özellikler, 1014  
 stereokimyası, 1008  
 tepkimeleri, 1017  
 uygulamaları, 1018  
 yaşayan sistemlerde, 1018  
 yükseltgenme sayısı, 1004  
 Koordinasyon sayısı, 481, 1003  
 Koordine kovalent bağ, 395, 706  
 Kopolimer, 1065  
 Korindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 950  
 Korona, 326  
 Korozyon, 840  
 Kostik soda. Bak. Sodyum hidroksit  
 Kovalent bağlar, 379  
 koordine, 395  
 polar, 382  
 Kovalent bileşikler, 379  
 Kovalent hidrürler, 961  
 Kovalent kristal, 492  
 Kömür, 965  
 Kömür gazlaştırma, 968  
 Kraming süreci, 1037  
 Kral suyu, 972  
 Krenasyon, 543  
 Kripton, 357  
 Kristal(ler), 488, 493 (çizelge)  
 iyonik, 488  
 kovalent, 492  
 metalik, 493  
 moleküler, 492  
 X-ışını kırınımı, 486  
 Kristal alan kuramı, 1011  
 Kristal alan yarılması, 1012  
 Kristal katı, 478  
 Kristal yapı, 478  
 Kristallenme, 521  
 ayımsal, 529  
 Kritik basınç (P<sub>k</sub>), 501  
 Kritik kütle, 880  
 Kritik sıcaklık (T<sub>k</sub>), 501, 502 (çizelge)  
 Kriyolit (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), 950  
 Krom, 312, 998  
 Kromozom, 891  
 Ksenon, 357  
 Kuantum, 280  
 Kuantum kuramı, 277  
 Kuantum mekaniği, 296  
 Kuantum nokta, 314  
 Kuantum sayıları, 297  
 açısal momentum, 298  
 baş, 286, 297  
 elektron spin, 298  
 manyetik, 298  
 Kuartz  
 erime noktası, 492  
 kristal, 492  
 yapı, 495  
 Kuram, 5  
 Kuramsal verim, 103  
 Kurban anot, 843  
 Kurşun, 354  
 tedavi, 1004  
 tetraetil, 1052  
 tetrametil, 1052  
 Kurşun-206, 875, 900  
 Kurşun akü, 835  
 Kurşun oda işlemi, 606



Kuru buz, 65, 506  
 Kuru pil, 834  
 Kutup ozon deliği, 910  
 Kutup ışıkları (Aurora borealis), 906  
 Kuvvet, 175  
   adhesif, 475  
   birimi, 175  
   dağılma, 471  
   molekülüçi, 469  
   moleküllerarası. Bak.  
   moleküllerarası kuvvetler  
   van der Waals, 469  
 Kuvvet  
   asit ve baz, 131, 675  
   molekül yapısı ve asit, 694  
 Kuvvetli asit, 675  
 Kuvvetli alan ligandları, 1014  
 Kuvvetli baz, 676  
 Kübik birim hücre, 480  
 Kübik sık istiflenmiş yapı, 483  
 Kükürt, 356, 493, 980  
   allotropları, 981  
   Frash işlemi ile çekme, 980  
   volkanik bölgelerde yatakları, 913  
   vulkanizasyon işlemi, 1064  
   yanması, 138, 235  
   yaygın bileşikleri, 983  
 Kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), 982  
   asit yağmurunda, 919  
   Lewis yapısı, 419  
 Kükürt hekzaflorür (SF<sub>6</sub>), 396, 419, 501, 983  
 Kükürt tetraflorür (SF<sub>4</sub>), 421  
 Kükürt trioksit (SO<sub>3</sub>), 919, 982  
 Kütle, 11  
   atom. Bak. Atom kütleleri  
   atom altı parçacıklar, 46  
   eksik, 870  
   elektron, 46  
   formül, 83  
   kritik, 880  
   kritik altı, 880  
   mol, 78, 191, 544  
   molekül, 81  
   numara (*A*), 46  
   SI birimi, 13  
   yüzde bileşim. Bak. Yüzde bileşim  
 Kütle eksilmesi, 870  
 Kütle enerji dönüşümü, 40, 870  
 Kütle numarası (*A*), 46  
 Kütle spektrometresi, 84  
 Kütlece yüzde bileşim, 85, 524  
 Kütlenin etkisi yasası, 626

## L

Labil kompleksler, 1017  
 Lantanitler serisi. Bak. Nadir toprak serileri  
 Laue, Max von, 486  
 Lazer, 290, 887  
 Le Chatelier, Henry L., 646  
 Le Chatelier ilkesi, 646  
   asit iyonlaşması, 686, 742  
   çözünürlük dengesi, 753  
   kimyasal denge, 646

  ortak iyon etkisi, 724, 753  
   yumurta kabuğu oluşumu, 762  
 Leclanche pili, 834  
 Lehim, 521  
 Levorotatori izomer, 1009  
 Lewis asidi, 706  
 Lewis asit baz kuramı, 706  
 Lewis bazı, 706  
 Lewis, Gilbert N., 371  
 Lewis nokta simgeleri, 371  
 Lewis yapıları, 380  
   formal yük, 389  
   oktet kuralı, 380  
   resonans kavramı, 392  
 Libby, Willard F., 588  
 Ligant, 1002, 1003 (*çizelge*)  
   kuvvetli-alan, 1014  
   zayıf-alan, 1014  
 Litre (L), 14  
 Lityum, 351  
 Lityum florür (LiF), 374  
 Lityum oksit (Li<sub>2</sub>O), 351  
 Logaritma, E-13  
 London, Fritz, 471  
 London kuvvetleri. Bak. Dağılma kuvvetleri

## M

Madde, 6  
   sınıflandırma, 6  
   korunumu, 40  
 Madeni para metalleri, 358  
 Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 1001  
 Magnezyum, 156, 353, 949  
   bant kuramı, 941  
   hazırlanması, 156  
   katodik koruma, 842  
   yanma, 133  
 Magnezyum hidroksit [Mg(OH)<sub>2</sub>], 156, 709, 949  
 Magnezyum nitrit (Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), 949  
 Magnezyum oksit (MgO), 133, 949  
 Magnezyum sütü, 709, 755, 949  
 Makromolekül. Bak. Polimer  
 Makroskopik özellikler, 12  
 Mangan dioksit (MnO<sub>2</sub>), 198, 602  
 Mangan nodülleri, 934  
 Manometre, 177  
 Manyetik alan  
   elektromanyetik dalga, 279  
   elektron spini, 298, 305  
 Manyetik kuantum sayısı (*m<sub>l</sub>*), 298  
 Manyetik tutuklama, 886  
 Manyetizma, 305  
   diyamanyetizma, 306, 1014  
   ferromanyetizma, 934  
   geçiş metalleri, 1014  
   kompleks iyon, 1014  
   paramanyetizma, 306, 446, 1014  
 Markovnikov kuralı, 1037  
 Markovnikov, Vladimir, 1037  
 Mars iklim Mekiği, 17  
 Marsden, Ernest, 44  
 Marsh gazı. Bak. Metan  
 Marsh, James, 170  
 Marsh testi, 170  
 Maxwell hız dağılımı, 204

Maxwell, James, 203  
 Mekanik iş, 237  
 Melez orbital, 433, 438 (*çizelge*)  
   ikili ve üçlü bağlı moleküller, 442  
   *sp*<sub>2</sub>, 435, 443  
   *sp*<sup>2</sup>, 436, 442  
   *sp*<sup>3</sup>, 433  
   *sp*<sup>3</sup>*d*, 441  
   *sp*<sup>3</sup>*d*<sup>2</sup>, 441  
 Melezleşme, 434  
 Membran potansiyeli, 833  
 Mendeleev, Dmitri, 329  
 Mermer, 949  
 Metabolizma, 803  
 Metal(ler), 48, 493, 932  
   alkali. Bak. Alkali metal  
   bağlanma, 493, 941  
   bulunuşu, 934  
   hazırlanması, 935  
   iyonik bileşiklerde, 58  
   korozyon. Bak. Korozyon  
   madeni para, 358  
   özellikler, 48, 943  
   sallaştırılması, 939  
   toprak alkali. Bak. Toprak alkali metal  
   yerdeğiştirme tepkimeleri, 140  
 Metal hidrürler, 961  
 Metal iyonu  
   elektron dağılımı, 334  
   hidroliz, 701  
   yarıçap, 340  
 Metalik bağ, 493, 941  
 Metalik element, 48, 493, 932.  
 Ayrıca bak. Metal(ler)  
 Metalik hidrürler, 962  
 Metalik kristal, 493  
 Metalimsiler, 48  
 Metallerin sallaştırılması, 939  
 Metalurji, 934  
   koordinasyon bileşikleri, 939, 967  
   pirometalurji, 935  
 Metan (CH<sub>4</sub>), 1029  
   hidrat, 1040  
   molekül geometrisi, 418, 434  
   yanma, 243, 1033  
 Metan hidrat, 1040  
 Metanol (CH<sub>3</sub>OH), 423, 1044  
 Metatez tepkimeleri, 121  
 Metil asetat, 601  
 Metil grubu 1031  
 Metil klorür, 1033  
 Metil propil eter (neotil), 1046  
 Metil radikali, 1034  
 Metilen klorür (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 1033  
 Metil tersiyer bütül eter, (MTBE), 1052  
 Metre, 13  
 Metrik birim, 12  
 Meyer, Lothar, 329  
 Mezosfer, 906  
 Mide asidi, 708  
 Mikrodalga, 280, 428  
 Mikrodalga fırın, 428  
 Mikrohal, 781  
 Mikroskopik özellikler, 12  
 Millikan, Robert A., 41  
 Mineral, 933 (*çizelge*)

Miyogloblin, 1018  
 Mol (mol), 77  
 Mol kesri (*X*), 197, 525  
 Mol kütleleri, 78, 191, 544  
 Mol yöntemi, 95  
 Molal donma noktası alçalması sabiti, 539  
 Molal kaynama noktası yükselmesi sabiti, 539  
 Molalite (*m*), 525  
 Molar çözünürlük, 747  
 Molar derişim, 145  
 Molar ısı  
   buharlaşma, 497, 498 (*çizelge*)  
   füsyon, 502 (*çizelge*)  
   Süblimleşme, 504  
 Molarite (*M*), 145, 525  
 Molekül ağırlığı. Bak. Molekül kütleleri  
 Molekül biçimi. Bak. Molekül geometrisi  
 Molekül dönmesi, 784  
 Molekül eşitliği, 123  
 Molekül formülü, 52, 89  
 Molekül geometrisi, 415  
   koordine bileşiklerinin, 1007  
   sikloalkanların, 1035  
 Molekül hızı, 206  
   dağılımı, 203  
   hız kareleri ortalaması  
 karekökü, 206  
 Molekül içi kuvvetler, 469  
 Molekül kütleleri, 81  
 Molekül modelleri, 52  
 Molekül orbital kuramı, 445  
 Molekül orbitalleri, 445  
   bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı, 446  
   delokalize, 454  
   dizilişi, 448  
   enerji seviyesi diyagramı, 447, 449, 451, 452, 453  
 Molekül titreşimi, 784, 916  
 Moleküler bileşikler, 59  
 Moleküler kristaller, 493  
 Moleküller, 50  
   çok atomlu, 50  
   doğrusal, 417, 435  
   düzlemsel, 47, 436, 442  
   iki atomlu, 50  
   kimyasal formül, 52  
   kiral, 1009, 1034  
   polar, 426  
   polar olmayan, 426  
   tek-elektron, 395  
 Moleküllerarası kuvvetler, 174, 469  
   dağılma kuvvetleri, 470  
   dipol-dipol kuvvetleri, 469  
   iyon-dipol kuvvetleri, 470  
   iyon-indüklenmiş dipol, 470  
   van der Waals kuvvetleri, 469  
 Moleküllülük, 596  
 Mond, Ludwig, 939  
 Mond süreci, 939  
 Monomerler, 1061, 1066 (*çizelge*)  
 Moseley, Henry, 330  
 Mutlak entropi, 784, 790  
 Mutlak sıcaklık eşiği, 15, 182  
 Mutlak sıfır, 182

## N

N<sub>2</sub>. Bak. Azot  
*n* tipi yarıiletkenler, 942  
 Nadir toprak serileri, 312  
 Naftalin (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), 1043  
 Nagasaki, 881  
 Napoleon, 170, 494  
 Natta, Giulio, 1063  
 Naylon (polihekzametilen adipamit), 1065  
 Naylon ip hilesi, 1065  
 Negatif sapma, 537  
 Neon, 84, 357  
 Neopren (polikloropren), 1064  
 Neotil, 1046  
 Neptünyum, 883  
 Nernst eşitliği, 830  
 Nernst, Walther, 830  
 Net iyonik eşitlik, 124  
 Newlands, John, 329  
 Newton (N), 4, 175  
 Newton, Sir Isaac, 175  
 Newton'un ikinci hareket yasası, 4, 17, 175  
 Nicel analiz, 149 Ayrıca bak. Asit-baz titrasyonları  
   gravimetrik, 149  
   yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri, 155  
 Nicel veri, 4  
 Nikel, 998  
   ekstraksiyonu, 939  
   kimyasal analizi, 1020  
 Nitel analiz, 763  
 Nitel veri, 4  
 Nitratın giderilmesi, 904  
 Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), 677, 972  
   kuvvetli asit olarak, 677  
   Oswald yöntemi ile üretimi, 604  
   yükseltgen olarak, 972  
 Nitrik oksit (NO), 399, 971  
 Nitrogliserin, 399  
 Nitröz oksit N<sub>2</sub>O (Gülme gazı), 65, 971  
 Nitrür iyonu, 969  
 Noguchi, Thomas, 562  
 Nötron, 45, 865  
 Nötron aktivasyon analizi, 171  
 Nötürleşme tepkimeleri, 130, 151, 732  
 Nükleer atıklar, 885  
 Nükleer kararlılık, 867  
 Nükleer transmutasyon, 865, 878  
 Nükleik asitler, 1075  
 Nükleonlar, 46, 869  
 Nükleotit, 1076  
 Nyos Gölü, 533

## O

O<sub>2</sub>. Bak. Oksijen  
   çözünürlük, 530, 533  
   hazırlanması, 977  
   özellikler, 977  
 O<sub>3</sub>. Bak. Ozon  
 Odun alkolü. Bak. Metanol  
 Oksalik asit, 647  
 Oksianyon, 63

Oksiasetilen lambası, 259, 1039  
 Oksiasit, 62, 697, 988  
 Oksihemoglobin, 533, 653, 735, 1018, 1075  
 Oksijen, 356, 977  
   alkali metal ile tepkimeleri, 351, 945  
   allotropları, 52, 254, 977  
   fotosentez, 601, 903  
   hazırlanması, 977  
   hemoglobin, 533, 653, 735, 1018, 1075  
   kanda, 533, 653, 734  
   molekül orbital kuramı, 446, 452  
   paramanyetizma, 446  
   yükseltgenme basamağı, 138, 385  
 Oksijen çevrimi, 904  
 Oksijen-hidrojen yakıt hücresi, 837  
 Oksijen-propan yakıt hücresi, 838  
 Oksitler  
   amfoterik, 359, 704, 977  
   asidik, 359, 704, 977  
   bazık, 359, 704, 977  
 Oktan sayısı, 1051  
 Oktav yasası, 329  
 Oktet kuralı, 380  
   istisnalar, 394  
 Olefinler. Bak. Alken  
 Oleum (Dumanlı sülfürik asit), 983  
 Oluşum sabiti (K<sub>o</sub>), 758, 759  
*(çizelge)*  
 Optik izomerler, 1009, 1034  
 Orak hücreli anemi, 294, 1074  
 Orbitaler. Bak. Atom orbitali;  
 Melez orbital; Molekül orbitaleri  
 Orbitalerin geometrik şekilleri, 299, 438  
 Organik bileşikler, 56, 65, 1027  
 Organik kimya, 1027  
 Organik polimer. Bak. Polimerler  
 Ortak iyon etkisi  
   asit baz dengeleri, 723  
   çözünürlük, 753  
 Ortaklanmamış çift, 380  
 Ortalama atom kütlesi, 76  
 Ortalama bağ entalpileri, 401  
 Ortoborik (borik) asit, 707  
 Ortoklas. Bak. Fosforik asit  
 Osmotik basınç ( $\pi$ ), 541  
 Osmoz, 541  
 Ostwald, Wilhelm, 604  
 Ostwald işlemi, 604  
 Otto çevrimi, 1051  
 Ozon, 52, 979  
   dumanlı sis oluşumunda, 922  
   hazırlanması, 979  
   incelmesi, 908  
   özellikler, 979  
   rezonans yapısı, 392

## Ö

Ölçme balonu, 12, 146  
 Önek  
   adlandırma, 60 *(çizelge)*  
   SI birimi, 13 *(çizelge)*  
 Örgü enerjisi (*U*), 261, 374, 377

*(çizelge)*  
   alkali metal halojenürler, 377  
   Born-Haber çevrimi, 374  
   kimyasal formüller, 377  
 Örgü noktası, 479  
 Örtüşme  
   atom orbitallerinin  
   melezleşmesinde, 434  
   değerlik bağ kuramında, 431  
   molekül orbitalinde, 446  
 Öteleme hareketi, 784  
 Ötröfikasyon, 1022  
 Özellikler  
   fiziksel, 10  
   kapasite, 11  
   kimyasal, 11  
   makroskopik, 12  
   mikroskopik, 12  
   şiddet, 11  
 Özgül ısı ( $s$ ), 247

## P

*p* Orbitaleri, 300  
*p* tipi yarıiletken, 943  
 P<sub>4</sub> yapısı, 973  
 Paketleme verimliliği, 482  
 Palladyum, 962, 1020  
 Paramanyetiklik, 306, 446, 1014  
 Parçacık dalga ikiliği, 281, 289  
 Parçacık hızlandırıcı, 877  
 Parmak izleri, 1058  
 Pas, 4, 841  
 Pasifleştirme, 842  
 Paskal (Pa), 175  
 Paskal, Blaise, 175  
 Paslanmaz çelik, 939  
 Patina, 842  
 Patlayıcılar, 881, 948, 976  
 Pauli dışlama ilkesi, 305, 447, 449, 1014  
 Pauli, Wolfgang, 305  
 Pauling, Linus, 383, 1070, 1074  
 Paylaşılmamış elektron çifti, 380  
 Pentan (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), 1030, 1031  
 Peptit bağı, 1068  
 Perdeleme etkisi, 330, 336  
 Perdeleme sabiti, 336  
 Perhalik asit, 988  
 Periyodik çizelge, 48, 329  
   aile, 48  
   atom yarıçapı, 337  
   elektron ilgisi eğilimleri, 348  
   elektronegatiflik eğilimleri, 383  
   grup, 48  
   iyonlaşma enerjisi eğilimleri, 345  
   periyot, 48  
   tarihsel gelişimi, 329  
 Periyodik grup, 48  
 Periyot, 48  
 Perklorik asit (HClO<sub>4</sub>), 63, 677, 697, 988  
 Permanganat iyonu, yükseltgen olarak, 155  
 Peroksiasetil nitrat (PAN), 922  
 Peroksit, 352, 977, 1045  
 Petrol, 1050  
 Petrol  
   cevher hazırlama, 934  
   fosil yakıt, 964, 1050  
 pH, 673  
   asit-baz titrasyonu, 733, 737, 740  
   asit yağmuru, 919  
   çözünürlük dengesi, 755  
   kan, 734  
   ortak iyon etkisi, 723  
   tampon çözelti, 730  
 pH metre, 673, 732, 832  
 Pi ( $\pi$ ) bağı, 442  
 Pi ( $\pi$ ) molekül orbitali, 447  
 Pik (döküm) demir, 937  
 Piller, 834  
   akü, 835  
   civa, 834  
   kuru pil, 834  
   lityum iyon, 836  
   yakıt hücresi, 837  
 Pipet, 12  
 Pirinç, 521  
 Pirit, 980  
 Pirometalurji, 935  
*pKa*, 724  
 Planck, Max, 277, 280  
 Plank sabiti (*h*), 281  
 Platin  
   elektrokatalizör olarak, 820  
   katalizör olarak, 604, 923  
   komplekslerinin tedavide kullanımı, 1019  
 Plato, 39  
 Plazma, 886  
 Pleksi (Pleksiglas;  
 polimetilmetakrilat), 1061  
 Plutonyum-239, 881, 883  
 pOH, 674  
 Polar bağlar, 382  
 Polar çözücü, 120  
 Polar kovalent bağlar, 382  
 Polar moleküller, 426  
 Polarimetre, 1009  
 Polarlanabilirlik, 471  
 Polaroid film, 1009  
 Poli-*cis*-izopren, 1063  
 Poliester, 1065  
 Polietilen, 1062  
 Polikloropren (neopren), 1064  
 Polimer(ler), 1061, 1066 *(çizelge)*  
 Polimerleşme  
   katılma, 1062  
   kondenzasyon, 1065, 1067  
 Polipeptit, 1070  
 Polipropen, 1062  
 Poliprotik asit, 128, 690  
 Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, 1043  
 Politetrafloretilen (Teflon), 989, 1062  
 Poli(vinil klorür), 1062  
 Polizopropen. Bak. Kauçuk  
 Porlin, 1018  
 Porfirin, 1018  
 Potansiyel. Bak. Standart indirgenme potansiyeli  
 Potansiyel enerji, 231  
 Potasyum, 351, 945  
 Potasyum-40, 256, 876



Potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ), 144, 155, 815  
 Potasyum hidrojen flalat, 152  
 Potasyum hidroksit (KOH), 947  
 Potasyum klorat ( $KClO_3$ ), 198, 602  
 Potasyum nitrat ( $KNO_3$ ), 947  
 Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), 155, 816  
 Potasyum süperoksit ( $KO_2$ ), 351, 945  
 Pozitif sapma, 537  
 Pozitron, 866  
 Problem çözümü, 25, 27, 79, 682  
 Propan, 1029  
 Propan oksijen yakıt hücresi, 838  
 Propen, 1037  
 Propin (metilasetilen), 1039  
 Protein, 1070  
   denature, 776, 1075  
   yapısı, 1070  
 Protium, 962  
 Proton, 44, 865  
 Proust, Joseph L., 40  
 Pyreks cam, 495

## R

Rad, 890  
 Radikal, 395, 891, 1034  
 Radon, 360, 923  
 Radyoaktif atıkların yok edilmesi, 885  
 Radyoaktif bozunma serileri, 872  
 Radyoaktif izleyiciler, 888  
 Radyoaktif izotoplar, 888  
 Radyoaktivlik, 43  
   biyolojik etkisi, 890  
   çekirdek kararlılığı, 867  
   doğal, 872  
   yapay, 877  
 Radyokarbon yaş tayini, 588, 875  
 Radium, 890, 900  
 Ramsay, Sir William, 360  
 Raoult, Francois M., 534  
 Raoult yasası, 534  
 Rasemik karışım, 1009  
 RBE (Göreceli biyolojik etkileşim), 890  
 Reaktör. Bak. Nükleer reaktör  
 Redoks tepkimeleri. Bak.  
 Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri  
 Redoks titrasyonu, 155  
 Rem, 890  
 Renk  
   camın, 495  
   geçiş metali iyonlarının, 1012  
   Dalgaboyu, 280, 1012  
   indikatörlerin, 743  
 Renk çarkı, 1012

Rezonans, 392  
 Rezonans yapı, 392  
 Ribonükleik asit. Bak. RNA  
 RNA, 1075  
 Röntgen, Wilhelm, 42  
 Rölativite kuramı, 870, 877  
 Rutherford, Ernest, 44, 330, 876  
 Rydberg Johannes, 286  
 Rydberg sabiti ( $R_h$ ), 286

## S

s Orbitaleri, 299  
 S<sub>8</sub>, yapısı, 981  
 Sabit basınç kalorimetresi, 251  
 Sabit hacim kalorimetresi, 248  
 Sabit oranlar yasası, 40  
 Sabun, 550  
 Sabunlaşma, 1048  
 Saç, 1084  
 Saçılma deneyi, 44  
 Safsızlıklar  
   alıcı, 943  
   donor, verici, 942  
 Sanat sahteciliği, 900  
 Sarkıtlar, 722  
 SBR (stiren- butadien kauçuğu), 1065  
 Schrodinger, Erwin, 296  
 Schrödinger eşitliği, 296  
 Sekizyüzlü, 419  
 Selüloz, 720  
 Sementit, 938  
 Sentetik kauçuklar (elastomerler), 1064  
 Sera etkisi, 914  
 Serbest enerji ( $G$ ), 791  
   elektriksel iş, 826  
   faz dönüşümünde, 797  
   istemlilik, 792  
   kimyasal denge, 798  
   sıcaklık, 795  
   standart serbest enerji değişimi, 792  
 Serbest radikaller, 891, 1034  
 Sert su, 126  
 Sezyum, 351  
 SHE (standart hidrojen elektrot), 820  
 SI birimleri (Uluslararası birim sistemi), 12  
 Sıcaklık  
   çözünürlük, 529  
   kimyasal denge ve değişimler, 650  
   kritik, 501  
   suyun buhar basıncı, 199  
   (çizelge)  
   tepkime hızı, 590  
 Sıcaklık eşelleri  
   Celsius, 15, 182  
   Fahrenheit, 15  
   Kelvin, 15, 182  
 Sıfır elektron yoğunluğu (düğüm), 289, 446  
 Sıfırıncı-dereceden tepkimeler, 587, 609  
 Sık istiflenmiş, 482  
 Sınır yüzey diyagramları, 300  
 Sınırlayıcı bileşen, 99  
 Sıvı(lar), 10, 475  
   özellikleri, 468 (çizelge)  
   katı çözeltilerde, 521  
   sıvı çözeltilerde, 521  
   viskozitesi, 476  
   yüzey gerilimi, 475  
 Sıvı-buhar dengesi, 496  
 Sıvı-katı dengesi, 501  
 Sıvı kristal, 508

Sıvı yağ, hidrojenlenmiş, 606, 964  
 Sigma ( $\sigma$ ) bağı, 442  
 Sigma ( $\sigma$ ) molekül orbitali, 446  
 Sihirli sayı, 867  
 Sikloalkanlar, 1035  
 Sikloheksan, 1035  
 Siklotron, 877  
 Silika cam. Bak. Kuartz  
 Silikon, 354  
   doping, 942  
   saflaştırılması, 940  
 Silikon dioksit ( $SiO_2$ ), 492, 495  
 Silikon karbür ( $SiC$ ; karborundum), 966  
 Silme (izopropil) alkolü, 1045  
 Sindiyotaktik polimerler, 1063  
 Sınnamik aldehit, 1046  
 Sistem  
   açık, 232  
   hali, 234  
   kapalı, 232  
   tanımı, 232  
   yalıtılmış, 232  
 Sistemin halleri, 234  
 Sitokrom c, 1019  
 Sitokrom oksidaz, 966  
 Sitozin, 1075  
 Siyanür, 966  
 Soda kireç camı, 495  
 Soda külü (sodyum karbonat,  $Na_2CO_3$ ), 947  
 Sodyum, 351, 945  
   su ile tepkimesi, 139  
   üretimi, 945  
 Sodyum asetat ( $CH_3COONa$ ), 521, 723, 727  
 Sodyum asetat-asetik asit sistemi, 723, 727  
 Sodyum florür, 989  
 Sodyum hidroksit (NaOH; kostik soda), 947  
   sabunlaşma, 1048  
   titrasyonda, 152, 733  
 Sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ ; soda külü), 947  
 Sodyum klorür (NaCl), 54, 378  
   buzu eritmesi, 539  
   erimiş halinin elektrolizi, 843  
   sulu çözeltisinin elektrolizi, 845  
   yapısı, 54  
 Sodyum nitrat ( $NaNO_3$ ), 947  
 Sodyum peroksit, 352  
 Sodyum stearat, 550  
 Sodyum tripoli fosfat, 1022  
 Soğuma eğrisi, 503  
 Soğurma spektrumu, 566, 1013  
 Solvay, Ernest, 947  
 Solvay işlemi, 947  
 Sorensen, Soren P., 673  
 Soy gaz göbeği, 310  
 Soy gazlar, 50, 357, 360  
 Sönmemiş kireç. Bak. Kalsiyum oksit  
 Sönmüş kireç [kalsiyum hidroksit,  $Ca(OH)_2$ ], 950  
 $sp$  melezleşmesi 435, 443  
 $sp^2$  melezleşmesi, 436, 442  
 $sp^3$  melezleşme, 433

$sp^1d$  melezleşme, 441  
 $sp^1d^2$  melezleşme, 441  
 Spektrokimyasal seriler, 1014  
 Spektrum  
   görünür. Bak. Görünür spektrum.  
   soğurma, 567, 1013  
   yayılma, 284  
 Spin. Bak. Elektron spin  
 Standart atmosfer basıncı, 176  
 Standart çözelti, 151  
 Standart elektrot potansiyeli, 820.  
 Ayrıca bak. Standart indirgenme potansiyeli  
 Standart emk, 820  
 Standart entropi ( $S^\circ$ ), 784, E-8  
 Standart hal, 254, 792  
 Standart hidrojen elektrot (SHE), 820  
 Standart hücre gerilimi, 820  
 Standart indirgenme potansiyeli, 820, 823 (çizelge)  
   geçiş elementlerinin, 999  
 Standart oluşum entalpisi ( $\Delta H^\circ_{oi}$ ), 255, E-8  
 Standart oluşum serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ_{oi}$ ), 793, E-8  
 Standart sıcaklık ve basınç, (STP), 185  
 Standart tepkime entalpisi, 255  
 Standart tepkime entropisi ( $\Delta S^\circ_{tep.}$ ), 786  
 Standart tepkime serbest enerjisi, 792  
 Staudinger, Hermann, 1061  
 Stereoizomerler, 1008, 1034, 1063  
 Stern, Otto, 299  
 Stiren-butadien kauçuğu (SBR), 1065  
 Stock, Alfred, 57  
 Stok çözelti, 147  
 Stok sistem, 57  
 Stokiyometri, 95  
   gaz tepkimeleri, 193  
   gerçek, teorik ve yüzde verim, 103  
   tepkime hızı, 571  
 Stokiyometrik miktar, 99  
 Stokiyometrik olmayan bileşikler, 962  
 STP (standart sıcaklık ve basınç), 185  
 Stratosfer, 906  
 Stronsiyum, 353  
 Stronsiyum-90, 353  
 Strutt, John William (Lord Rayleigh), 360  
 Su  
   asit-baz özellikleri, 670  
   buhar basıncı, 199 (çizelge)  
   dipol momenti, 427  
   elektrolizi, 844  
   faz diyagramı, 506  
   florlama, 989  
   hidrojen bağı, 477  
   iyonlaşma sabiti ( $K_{su}$ ), 671  
   otoiyonlaşması, 671  
   özgül ısısı, 247, 477  
   sert, 126

titreşim hareketi, 784, 915  
viskozitesi, 476  
yapısı, 477  
yavaşlatıcı olarak, 881  
yoğunluğu, 478  
yumuşak, 126  
yüzey gerilimi, 475  
Su buharı basıncı, 199 (*çizelge*)  
Su gazı, 960  
Su ligandı, 1006  
Substitüsyon tepkimeleri, 1042  
Substratlar, 607  
Sulu çözelti, 119  
Susuz bileşikler, 64  
Suyun iyon çarpımı sabiti (K<sub>su</sub>), 671  
Suyun otoiyonlaşması, 670  
Süblimleşme, 504  
Süstitüye alkanlar, optik izomerlik, 1034  
Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 982  
  iki protonlu asit olarak, 128, 692, 982  
  kuvvetli asit olarak, 675  
  pillerde, 835  
  seyrelme ısısı, 262  
  üretimi, 982  
  yükseltgen olarak, 983  
Süper iletkenler, 490  
Süper oksit iyonu, 351, 977  
Sürekli dalga, 1084

## S

Şap, 953  
Şiddet özellikleri, 11  
Şili güherçilesi (NaNO<sub>3</sub>), 947

## T

Taç eter, 932, 946  
Tamamlanmamış oktet, 394  
Tampon çözeltiler, 726  
Tanecik özellikleri  
  elektrolit çözeltilerde, 546  
  elektrolit olmayan çözeltilerde, 534  
Taramalı elektron mikroskobu, 294  
Taş cüzzamı, 918  
Taşıt emisyonları, 604, 921  
Tebeşir, 949  
Teflon (politetrafloroetilen), 989, 1062  
Tek atomlu gaz, 173  
Tek atomlu iyon, 51  
Tek dişli ligant, 1003  
Tek-elektronlu moleküller, 395  
Tek moleküllü tepkime, 596  
Tek pozitif yüklü iyon, 340  
Tek protonlu asitler, 128, 679  
Tekli bağ, 380  
Teknesyum-99, 889  
Temel basamaklar, 596  
Temel (baş) grup elementleri, 332  
Temel hal (temel düzey), 286  
Temel parçacıklar, 865  
Tentürdiyot, 990  
Tepkenler, 91  
Tepkime çiffleri, 802

Tepkime derecesi, 573  
  belirlenmesi, 573  
  birinci derece, 577  
  ikinci derece, 584  
  sıfırıncı derece, 587, 609  
Tepkime entalpisi, 242  
Tepkime hızı, 565  
  ve stokiyometrisi, 571  
Tepkime mekanizması, 596  
  deneysel çalışma, 600  
  temel basamaklar, 596  
  tepkimenin molekül boyutu, 596  
Tepkime oranı (Q), 641, 746, 798, 830  
Tepkime verimi, 103  
Tepkimeler. Bak. Kimyasal tepkimeler; Çekirdek tepkimeleri; Isıl çekirdek tepkimeleri  
Terapötik (tedavide) kompleksleşme ajanları, 1020  
Terleme, 543  
Ternit tepkimesi, 259, 951  
Termodinamiğin birinci yasası, 234  
Termodinamiğin ikinci yasası, 785  
Termodinamiğin üçüncü yasası, 789  
Termodinamik, 234, 778  
  birinci yasa, 234  
  canlı sistemlerde, 802  
  ikinci yasa, 785  
  üçüncü yasa, 789  
Termodinamik etkinlik, 793, 838  
Termokimya, 232  
Termokimyasal eşitlik, 243  
Termonükleer bomba, 887  
Termonükleer tepkime, 885  
Ternosfer, 906  
Tersinir bozunma, 1075  
Tersinir tepkime, 121  
Tetraetilkurşun [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb], 1052  
Tetrahedron, 418  
Tetrakarbonilnikel [Ni(CO<sub>4</sub>)], 939  
Thomson, George P., 293  
Thomson, Joseph J., 41, 43  
Three Mile Adası nükleer reaktörü, 885  
Timin, 1076  
Tiroit bezi, 889  
Tiroksin, 990  
Titanyum dioksit, 721  
Titanyum (III) klorür (TiCl<sub>3</sub>), 1063  
Titrasyon  
  asit-baz, 151, 732  
  yükseltgenme-indirgenme, 155  
Titrasyon eğrisi, 733, 737, 740  
Titreşim hareketleri, 784, 915  
Tiyoasetamid, 982  
Tiyosülfat iyonu, 888  
Tokamak, 886  
Toksisite  
  arsenik, 170, 1085  
  beyaz fosfor, 973  
  döteryum oksit, 963  
  duman, 921  
  formaldehit, 926  
  gazlar, 174  
  hidrojen sülfür, 982  
  karbon dioksit, 533, 926  
  karbon monoksit, 926  
  karbon tetraklorür, 1034

kloroform, 1034  
kükürt dioksit, 982  
metanol, 1045  
ozon, 922, 980  
plutonyum-239, 883  
radon-222, 924  
siyanür, 966  
stronsiyum-90, 353  
tetrakarbonilnikel, 939  
Toluen, 536  
Top-çubuk modeli, 52  
Toprak alkali metal hidroksitleri, 676  
amfoterlik, 705

Toprak alkali metaller, 50, 352, 948  
  özellikleri, 352, 948  
Torino keleni, 589  
Torr, 176  
Torricelli, Evangelista, 176  
Tortu, 504  
Toryum-232, 883  
*Trans* izomerler. Bak. *Cis-trans* izomerler  
Transmutasyon (Dönüşüm), nükleer, 876, 878  
Transuranyum elementler, 878  
(*çizelge*)  
Trietilalüminyum, [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 1063  
Trinitrotoluen (TNT), 881  
Tripoli fosfat, 1022  
Tritiyum, 46, 877, 962  
Trona, 947  
Troposfer, 906  
Turnusol, 127  
Tuz(lar), 130  
  hidrolizi, 698  
Tuz hidrolizi, 698  
Tuz köprüsü, 818  
Tuplû dalgı, 200  
Türetilmiş SI birimleri, 14  
Tyndall etkisi, 549  
Tyndall, John, 549  
Tyvek, 1062

## U

Uçucu çözücüler, 535  
Uçucu olmayan çözücüler, 534  
Uluslararası Birim sistemleri (SI birimleri), 12  
Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Bilimleri Birliği Bak. (IUPAC)  
Uranyum  
  filyon ürünü, 879  
  izotoplar, 47  
Uranyum-235, 47, 879, 880, 881  
Uranyum-238, 47, 883  
  bolluğu, 883  
  bozunması, 873  
  yaş tayini, 875  
Uranyum bozunma serileri, 873  
Uranyum oksit (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), 882  
Uyarılmış seviye (uyarılmış hal), 286  
Uzay dolgu modeli, 53  
Uzay mekiği parıltısı, 908  
Uzunluk, SI birimi, 13

## Ü

Üç moleküllü tepkimeler, 596  
Üç pozitif yüklü iyon, 340  
Üç protonlu asit, 128, 694  
Üçgen bipiramit, 418

Üçlü bağ, 381, 443  
Üçlü bileşik, 57  
Üçlü nokta, 505  
Üçüncül yapı, 1071  
Üre  
  gübrelerde, 105  
  hazırlanması, 1028  
  Orak hücreli anemi tedavisinde, 1074  
Üretken reaktör, 883  
Ürün, 91  
Üssel gösterim. Bak. Bilimsel gösterim

## V

Valin, 1076  
van der Waals eşitliği, 212  
Van der Waals, Johannes D., 211  
van der Waals kuvvetleri, 469  
van der Waals sabitleri, 212  
(*çizelge*)  
Van Meegeren, Han, 900  
Vanadyum (V) oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 983  
van't Hoff faktörü (*i*), 546  
van't Hoff, Jacobus, 536  
Vektör, 426  
Veri, 4  
Verim  
  gerçek, 103  
  teorik, 103  
  yüzde, 103  
Vermeer, Jan, 900  
Viskozite, 476  
Volkanlar, 913  
Volt, 826  
Volta (galvanik) hücresi, 818  
Voltmetre, 819  
VSEPR. Bak. Değerlik kabuğu elektron çiffleri itmesi modeli  
Vulkanizasyon, 1064  
Vuruntu karşıtı madde, 1051

## W

Waage, Peter, 626  
Watson, James, 1076  
Watt, 953  
Werner, Alfred, 1002  
Werner'in koordinasyon kuramı, 1002  
Wohler, F., 1028  
Wood metali, 563

## Y

Yağ hücreleri, 250  
Yakıt değeri, 250  
Yakıt, fosil. Bak Fosil yakıtları  
Yakıt hücresi, 837  
Yalancı birinci dereceden tepkime, 585



Yalıtkanlar, 942  
 Yanma, 139  
   alkanlar, 1033  
   asetilen, 258, 1039  
   hidrojen, 11, 232  
   kükürt, 137, 235  
   metan, 243, 1033  
 Yapay gaz, 968  
 Yapay kar, 240  
 Yapay radyoaktivlik, 876  
 Yapı, asit kuvveti, 693  
 Yapısal formül, 53  
 Yapısal girişim, 446, 487  
 Yapısal izomerler, 1029  
 Yarı hücre potansiyeli. Bak.  
 Standart indirgenme potansiyelleri  
 Yarı hücre tepkimeleri, 818  
 Yarı tepkime, 133  
 Yarıçap  
   atomik, 337  
   iyonik, 340  
   nükleer, 867  
 Yarıgeçirgen membran, 541  
 Yarıiletken, 942  
 Yarılanma ömrü, 343, 582  
   birinci dereceden tepkimeler, 582  
   fransiyum-223, 343  
   ikinci dereceden tepkimeler, 586  
   iyot-125, 889  
   iyot-131, 889  
   karbon-14, 588  
   kobalt-60, 583, 887  
   plütonyum-239, 883  
   potasyum-40, 876

radon-222, 924  
 sıfırıncı dereceden tepkimeler, 587  
 sodyum-24, 583, 888  
 teknesyum-99, 889  
 trityum, 877, 887, 962  
 uranyum-238, 875  
 Yasa, 4  
 Yasa(lar)  
   Avagadro, 183  
   Boyle, 178  
   Charles, 181  
   Coulomb, 374, 826  
   Dalton kısmi basınçlar, 195  
   enerjinin korunumu, 231  
   Graham difüzyon, 209  
   Henry, 531, 532  
   Hess, 256, 258, 374  
   hız, 573  
   katlı oranlar, 40  
   kütle etkisi, 626  
   kütleinin korunumu, 40  
   oktav, 329  
   Raoult, 534  
   sabit oranlar, 40  
   termodinamiğin birinci yasası, 235  
   termodinamiğin ikinci yasası, 785  
   termodinamiğin üçüncü yasası, 789  
 Yaş tayini, radyonükleer, 588, 875  
 Yaşayan sistemler  
   koordinasyon bileşikleri, 1018

termodinamik, 802  
 Yayınma spektrumu, 284  
 Yerdeğiştirme tepkimeleri, 139  
 Yıkıcı girişim, 446  
 Yoğunlaşma, 497  
 Yoğunluk, 11  
   çekirdeğin, 867  
   gaz, 190  
   su, 478  
 Yönelme faktörü, 596  
 Yumurta  
   çok kaynatma, 507, 776  
   oluşumu, 762  
 Yumuşak su, 126  
 Yük bulutu (elektron yük bulutu), 297  
 Yük/kütle oranı (e/m), 41  
 Yüksek fırın, 936  
 Yüksek-sıcaklık süper iletken, 409  
 Yüksek-spin kompleksleri, 1014  
 Yükseltgen, 134  
 Yükseltgenme basamakları. Bak.  
 Yükseltgenme basamağı  
 Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri (redoks tepkimeleri), 132  
   denkleştirilmiş eşitlikleri, 815  
   istemli, 826  
   nicel açıdan, 155  
 Yükseltgenme sayısı, 135  
 ametal elementlerin, 138  
 belirlenmesi, 136, 385  
 elektronegatiflik, 385  
 geçiş elementlerinin, 138, 1000

halojenlerin, 38  
 koordinasyon bileşiklerinde metallerin, 1004  
 Yükseltgenme tepkimeleri, 133  
 Yüzde hidroliz, 699  
 Yüzde iyonik karakter, 384  
 Yüzde iyonlaşma, 686  
 Yüzde verim, 103  
 Yüzey gerilimi, 475  
 Yüzey merkezli kübik hücre (ymk), 481, 483

## X

X ışınları, 42  
 kırınımı, 486  
 periyodik çizelge, 330

## Z

Zaman  
   SI birimi, 13  
 Zayıf alan ligantları, 1014  
 Zayıf asitler  
   iyonlaşma sabitleri, 680, 692  
   kuvvetli baz ile tepkimeleri, 736  
   tanım, 676  
 Zayıf bazlar  
   iyonlaşma sabitleri, 687  
   kuvvetli asit ile tepkimeleri, 739  
   tanım, 677  
 Ziegler, Karl, 1063  
 Zincir tepkimeleri, çekirdek, 880